UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III

Nº C.N.R.S. A O 9.165

THESE

PRESENTEE A

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GERARD DESROUSSEAUX

FORCES D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE PROVOQUANT LA COALESCENCE DES GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE PAR EVAPORATION THERMIQUE

Soutenue le 19 novembre 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. P. ROUARD — President

R. KERN
A. MEESSEN
P. BOUSQUET
J. TROMPETTE
— Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0013

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III

Nº C.N.R.S. A O 9.165

THESE

PRESENTEE A

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT-JEROME

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GERARD DESROUSSEAUX

FORCES D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE PROVOQUANT LA COALESCENCE DES GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE PAR EVAPORATION THERMIQUE

Soutenue le 19 novembre 1973 devant la Commission d'Examen :

MM. P. ROUARD — President

R. KERN
A. MEESSEN
P. BOUSQUET
J. TROMPETTE
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE &
DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE III

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE SAINT - JEROME

Président : M. C. DEBBASCH

Vice-Présidents : MM. J. METZGER - M. DUSSARDIER

PROFESSEURS

MM.	P. ROUARD	Physique générale
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	J. METZGER	Chimie
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	JM. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Spectroscopie atomique
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	JC. TRAYNARD	Chimie industrielle
	A. PONS	Botanique
	JP. DAVID	Physique
	JC. MAIRE	Chimie
	R. PETIT	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Melle)	Pétrographie
	J. CABANE	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	R. GARRON	Physique expérimentale

MM.	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie animale
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	E. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	R. GUERMEUR	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	G. NOAT	Physiologie végétale
	P. NEVILLE	Biologie végétale

§§§

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A LA MEMOIRE
DE MES PARENTS

" Le réel ne nous est pas donné, mais posé

à la manière d'une enigme à déchiffrer "

E. KANT

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Electrotechnique de la Faculté des Sciences de Marseille, St-Jérôme, que dirige Monsieur le Professeur J. TROMPETTE. Je saisis l'occasion qui m'est ici donnée, pour lui témoigner ma profonde gratitude pour l'aide, tant morale qu'intellectuelle, qu'il m'a inlassablement apportée avec la plus grande affabilité.

Monsieur le Doyen P. ROUARD, membre de l'Institut, me fait l'honneur de présider le jury chargé d'examiner le travail présenté ci-après. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur R. KERN, m'accueillant toujours avec amabilité, m'a fait profiter de sa grande expérience sur la formation et l'évolution des couches minces. Il accepte à présent d'examiner mon travail. Je l'en remercie vivement.

Je remercie Monsieur le Professeur A. MEESSEN de l'Université de Louvin qui, après de nombreux conseils sur la partie théorique de ce travail, me fait l'honneur de se rendre à Marseille pour participer au jury.

Monsieur le Professeur P. BOUSQUET a examiné avec une particulière attention les calculs fastidieux. Il accepte aujourd'hui d'être membre de ce jury. Je lui adresse, également, tous mes remerciements.

Je suis heureux de pouvoir également remercier MM. CARLAN, FAURE, ROBRIEUX, CREBASSA, RAYNOUARD, GASPERINI et tout particulièrement Monsieur DUSSAULCY, mon collaborateur direct. Tous m'ont apporté, à des titres divers, une précieuse contribution. J'ai été particulièrement sensible au climat d'amitié que j'ai trouvé parmi eux.

J'adresse enfin mes remerciements à Madame BALSAMO pour la compétence et l'amabilité dont elle a fait preuve dans la mise en page de ce texte et ainsi qu'à Madame CABROL et ses collaboratrices qui ont bien voulu se charger du tirage de cette thèse.

§§§

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		I
CHAPITRE I :	EXISTENCE D'UNE COALESCENCE DYNAMIQUE DANS LES COUCHES GRANULAIRES	4
I.I.	La formation d'une couche mince puis d'un film métallique	4
I.2.	Les différents processus par lesquels peut se réaliser la coalescence dans des couches très minces	5
I.3.	L'existence d'une coalescence dynamique dans les couches très minces	6
I.4.	Caractère intrinsèque de la coalescence dynamique	IO
I.5.	Glissement brownien des cristallites sur leur substrat	I2
I.6.	Modification de structure des couches granulaires d'argent déposées sur un substrat amorphe et soumises à des vibrations mécaniques après arrêt de la projection	I6
I.7.	Conclusion	20
CHAPITRE II :	FORCES D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE CORPS SOLIDES	2I
II.I.	Introduction	2I
II.2.	Les forces de dispersion	2I
A.	THEORIE MICROSCOPIQUE DES FORCES DE DISPERSION ET EFFET DE RETARD	2I
B.	THEORIE MACROSCOPIQUE DES FORCES MOLECULAIRES ENTRE CORPS SOLIDES	3I
II.3.	Les difficultés d'appliquer les théories précédentes au calcul des forces d'interaction entre grains d'une couche métallique très mince	39
CHAPITRE III :	FORCE D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE	4I
III.I.	Force d'interaction électromagnétique s'exerçant entre deux grains d'une couche métallique très mince déposée sur substrat amorphe.	4I
III.2.	Force agissant sur un cristallite en interaction avec le restant de la couche	49

Pages

III.3. Force résultant d'un éclairement de la couche 52

III.4. Force résultant de l'éclairement de la couche par la cellule évaporatrice 53

III.5. Etude des composantes spectrales des forces F_o, F_T et F_E 54

A. SPECTRE INFRAROUGE ET VISIBLE 56

B. SPECTRE ULTRAVIOLET PROCHE ET LOINTAIN..... 69

C. ESTIMATION DES COMPOSANTES SPECTRALES DANS LE DOMAINE D'EXCITATION DES ELECTRONS FORTEMENT LIES 72

III.6. Domaine d'action des forces calculées 75

III.7. Ordre de grandeur de ces forces 76

CHAPITRE IV : FORCE D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE UN GRAIN METALLIQUE D'UNE COUCHE TRES MINCE ET SON IMAGE ELECTRIQUE DANS SON SUBSTRAT.. 82

IV.I. Introduction 82

IV.2. Théorie 82

IV.3. Etude des composantes spectrales de $F'_o(\omega)$ dans le cas d'un dépôt d'argent sur du carbone 84

IV.4. Ordre de grandeur de F'_o 86

CHAPITRE V : EFFET DE COALESCENCE PRODUIT PAR ECLAIREMENT D'UNE COUCHE D'ARGENT TRES MINCE DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT DE CARBONE AMORPHE PAR EVAPORATION THERMIQUE 87

V.I. Introduction 87

V.2. L'expérience et son dispositif de mise en oeuvre 88

V.3. Estimation de l'éclairement 94

V.4. Résultats 96

V.5. Interprétation des phénomènes observés I09

RESUME ET CONCLUSION II3

BIBLIOGRAPHIE II6

ANNEXE A-I

ANNEXE A-2

§§§

INTRODUCTION

La condensation d'une vapeur métallique sur solide amorphe ou cristallin et l'évolution de ce condensat , pendant et après le dépôt ,ont, dans ces deux dernières décennies, fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux . Mais si,pour les supports cristallins,d'importantes recherches théoriques ont permis de nets progrès dans notre compréhension de la formation des couches minces , tout au moins à son début , nous n'avons pas connaissance de travaux comparables traitant des dépôts sur substrats amorphes.

De tels substrats étant couramment utilisés dans l'étude des propriétés optiques et électriques des couches métalliques très minces , des recherches sur la coalescence sur substrat amorphe ont été dès I968,entreprises dans notre laboratoire.Les premiers travaux /I//2//3/ ont été réalisés par R.FAURE,qui par une mise en vibration du substrat,a donné un ordre de grandeur des forces de liaison dépôt-support.

Ce sont les résultats de ces premières recherches que nous décrivons au chapitre I , après un exposé de nos connaissances actuelles sur la formation des couches métalliques très minces.

Ces expériences nous conduisent à admettre que des îlots constituant le dépôt , libérés par une accélération normale au support, glissent sur ce dernier jusqu'à leur rencontre et leur fusion avec l'un de leurs voisins.

Nous sommes alors amenés à chercher quelles forces peuvent réaliser ce glissement.

Les forces électromagnétiques demeurent dans tous les cas susceptibles d'assurer un tel mouvement.

Dans le chapitre II, nous étudions les théories des forces de dispersion (LONDON , LIFSCHITZ , MAC LACHLAN) et nous montrons

qu'elles ne permettent pas de déterminer les forces qui agissent sur nos grains. Une théorie propre aux forces entre grains composant les couches métalliques très minces est ensuite proposée . Cette théorie suppose les cristallites uniformément polarisables. Leur polarisabilité étant anisotrope , le champ électromagnétique y induit des moments dipolaires dont l'amplitude varie avec leur direction . En supposant l'équipartition de l'énergie électromagnétique dans le vide et en assimilant les grains à des ellipsoïdes de révolution autour d'un axe normal au plan du support, on parvient à un traitement classique de l'interaction dipolaire. On représente pour cela, la polarisation des grains par trois composantes non corrélées d'un repère orthonormé de l'espace tridimensionnel. Deux des vecteurs unitaires de ce repère ont respectivement pour direction la normale au substrat et la ligne des centres . Une force entre grains résulte non seulement de l'interaction des composantes de même direction, mais également de celle de leurs images électriques dans le substrat ainsi que de l'interaction de chaque composante avec l'image de sa parallèle dans les grains voisins.L'interaction d'une composante et de sa propre image produit par ailleurs une force normale au substrat. Dans le cas d'un dépôt d'argent sur carbone amorphe , la force agissant sur un grain parallèlement au support, tend à provoquer le phénomène de coalescence tandis que celle agissant normalement s'oppose aux forces de liaison entre le grain et son substrat.Ceci pourrait expliquer partiellement la très grande différence entre l'adhésion d'un film continu et celle d'un grain.

A la force F_o que crée le champ électromagnétique lié aux oscillations à température nulle,se superpose celle F_T que maintient, au sein de la couche,le rayonnement d'équilibre thermodynamique. Une troisième force F_E peut apparaître lorsque la couche est éclairée par le creuset évaporateur ou une source auxiliaire.Le calcul de ces forces sera exposé aux chapitres III.et IV.

Etant seul réglable et contrôlable , l'éclairement d'une source auxiliaire sera utilisé pour tenter une vérification expérimentale de cette théorie. Pour montrer que le phénomène de coalescence observé n'est pas attribuable à une croissance homothétique des grains à partir des adatomes mobiles sur le support mais à une migration,nous éclai-

rons les couches déposées, pendant leur formation ou plusieurs heures après. La comparaison de l'amplitude du phénomène observé pour des éclairements, pendant et après cette formation, nous permettra de montrer le caractère dynamique de cette coalescence.

La mobilité des adatomes et leur nombre étant très réduits plusieurs heures après la projection, nous pourrons en effet conclure que la coalescence résulte d'une migration des grains.

Ces expériences seront décrites au chapitre V.

Les conclusions que l'on peut tirer de ce travail termineront sa présentation.

§§§

PREMIERE PARTIE

LA COALESCENCE DANS LES COUCHES METALLIQUES TRES MINCES

CHAPITRE I

EXISTENCE D'UNE COALESCENCE DYNAMIQUE DANS LES COUCHES GRANULAIRES

Avant d'examiner les différentes conceptions en matière de coalescence des couches métalliques très minces, déposées par évaporation thermique, nous décrirons succinctement les étapes de la formation d'un film métallique ainsi déposé. Nous pourrons ainsi mieux situer dans le cours de cette formation, l'apparition des couches très minces et leur évolution par coalescence, et de cette façon mieux cerner le problème que nous nous posons. Nous n'envisagerons pas ici une formation par superposition de monocouches, suivant la théorie de FRANCK & MERWE /4/. Celle-ci est très probable si l'énergie d'interaction des atomes du dépôt est très inférieure à celle existant entre les atomes et le substrat. Ceci a lieu si la substance déposée a une faible tension superficielle et mouille bien le substrat, ce qui n'est pas le cas qui nous préoccupe. Pour les mêmes raisons, nous n'envisageons pas non plus le mode de formation décrit par STRANSKI & KRASTANOV /5/ selon lesquels des grains se formeraient sur une monocouche du métal déposé.

I.1. LA FORMATION D'UNE COUCHE MINCE PUIS D'UN FILM METALLIQUE

Pour plus de clarté, nous distinguerons dans cette formation, cinq phases au lieu des trois ou quatre habituelles.

a) La première appelée " nucléation " commence avec la formation de noyaux de condensation de la phase vapeur sur des puits d'énergie de la surface du support appelés " sites d'absorption " . Les atomes incidents qui, dans leur bref temps de séjour sur ce support, atteignent l'un de ces sites, perdent de l'énergie et ne peuvent plus désorber. Ils forment des adatomes mobiles sur le support. Leur accumulation en un site, amorce la formation d'un germe qui, à partir d'une certaine taille, dépendant du support et de sa température, ne se désagrège que difficilement. Il y a alors passage du germe critique au noyau stable. Le nombre de

ces noyaux atteint une limite et la nucléation s'arrête lorsque les aires de capture entourant chaque noyau couvrent la totalité de celle du substrat /12/, /15/.

b) Au stade suivant, on observe un grossissement de ces noyaux sans augmentation de leur nombre. Ceux-ci se nourissent d'atomes incidents et d'adatomes diffusant sur le support. A la fin de cette phase, le dépôt présente une structure " granulaire ", les grains ayant un contour régulier approximativement circulaire.

c) Dans la troisième partie, ces grains opèrent des fusions formant des îlots au contour irrégulier, dont le nombre diminue en même temps que leur taille augmente. La structure devient " insulaire ".

d) Dans la phase suivante, on assiste au pontage des îlots qui se lient les uns aux autres par des étranglements délimitant des lacunes. La couche est alors dite " lacunaire ". Si le dépôt se poursuit, on observe, dans une cinquième phase, le comblement progressif des lacunes. Au terme de celle-ci le dépôt se présente comme un film continu.

L'étude que nous entreprenons ici ne s'intéresse qu'au passage de la structure granulaire à la structure insulaire. Une extension pourra toutefois être envisagée sans atteindre cependant la structure lacunaire.

I.2. LES DIFFERENTS PROCESSUS PAR LESQUELS PEUT SE REALISER LA COALESCENCE DANS DES COUCHES TRES MINCES

Dans la phase qui nous intéresse deux processus d'évolution peuvent être envisagés. D'une part le grossissement des grains par capture d'adatomes peut entraîner leur jonction. Nous parlerons dans ce cas de " coalescence statique ". D'autre part, les grains peuvent migrer sur le support, se rencontrer et opérer leur fusion. La coalescence sera alors dite " dynamique ".

De ces deux processus cités, seul le premier fut longtemps considéré comme plausible. Son étude peut s'inspirer des théories de la

nucléation hétérogène et l'on atteint, à l'heure actuelle dans cette voie, un bon niveau de compréhension des mécanismes mis en jeu. On pourra s'en rendre compte, en consultant à ce sujet, les auteurs cités dans la bibliographie de cette première partie (/6/ à /15/ inclus). Cependant cette conception laisse sans réponse un certain nombre de questions que suscite l'examen de micrographies de couches très minces. Elle ne permet pas, notamment, d'expliquer :

- d'une part l'existence de deux pics dans la distribution des cristallites suivant leur taille,

- d'autre part l'accumulation de petits cristallites autour d'un plus gros.

On peut alors se poser la question : " Le second processus ne coexisterait-il pas avec le premier ? ". C'est aux arguments en faveur d'une réponse affirmative que nous allons consacrer le paragraphe suivant.

I.3. L'EXISTENCE D'UNE COALESCENCE DYNAMIQUE DANS LES COUCHES TRES MINCES

Déjà en 1950, MAC LACHLAN et ces Collaborateurs /24/ effectuant des dépôts d'argent, d'or et d'étain sur formvar à l'intérieur d'un microscope électronique prévoyaient l'existence de cette coalescence dynamique. Leurs micrographies, prises à différents stades de la formation du film, montraient l'évolution de grains au voisinage d'un repère, réalisé au moyen d'un dépôt d'oxyde de magnésium.

En 1960, BASSET reprenait l'hypothèse d'un mouvement du cristallite adhérant à une surface sur laquelle il pourrait glisser à la manière d'une goutte (liquid like behaviour). Cette idée lui était suggérée par une observation in situ de la nucléation et du grossissement des cristallites d'argent déposés sous un microscope électronique sur un cristal de sulfure de molybdène (MoS_2), à une température de 20 °C /16/ . Il constatait la disparition soudaine de cristallites d'un diamètre voisin de 100 Å et l'augmentation de taille de l'un de ses plus proches voisins. Cette disparition survenait en moins d'un trentième de seconde, durée invraisemblablement courte pour une réévaporation, en général plus progressive à une

telle température du support. Des expériences ultérieures /17/ /18/ sur carbone amorphe et sur graphite avec enregistrement cinématographique à huit images par seconde le maintenaient dans sa première idée en lui montrant la disparition d'un grain à l'exclusion de celle de ses plus proches voisins.

D'autres auteurs ont ensuite effectué des expériences similaires confirmant le bien fondé de cette hypothèse. Leur travaux sont rassemblés dans le tableau I.1, extrait d'un article de E. BAUER, AK GREEN et H. POPPA /20/. Depuis la publication de ce tableau de telles observations ont été renouvelées. Parmi celles-ci nous voudrions citer celle de J.F. POCZA /29/ qui, au lieu de filmer l'écran fluorescent, réalise son enregistrement cinématographique à partir du faisceau direct, dans le microscope électronique. Il obtient ainsi un meilleur temps d'exposition pour un contraste et un pouvoir de résolution donnés. Il utilise un grossissement de 40 000 et une vitesse d'enregistrement de trois images par seconde . Les séquences qu'il présente, semblent particulièrement convaincantes. Le grain d'indium paraît effectivement progresser vers l'un de ces voisins jusqu'à sa coalescence avec ce dernier.

Toutefois, comme le montrent les calculs de DOVE /30/ repris par d'autres /31/, la charge des grains par les électrons peut, dans ce cas très spécial de l'observation in situ, expliquer le cisaillement de l'interface et la mise en translation du grain par les forces électrostatiques qui en résultent. Mais cet effet est minimisé, dans les expériences de POCZA utilisant une vitesse d'enregistrement lente. Le temps d'exposition plus grand doit, en effet, permettre une importante réduction du courant électronique traversant la préparation.

D'autres objections ont été faites aux conclusions de BASSET. Pour certains auteurs /40/...la migration observée par BASSET ne serait qu'une illusion visuelle, la disparition d'un grain étant à attribuer à une réévaporation trop rapide pour être perçue. Mais une réévaporation d'un grain de plus de 100 Å en moins d'un trentième de seconde sur un substrat à 20 °C, paraît peu probable. De plus, il est quelque peu surprenant qu'un grain s'évapore alors que des voisins, à une distance d'une centaine d'Angströms, grossissent.

Film	Substrat	vitesse de condensation Å/min	Température du substrat °C	Références
		SUBSTRAT AMORPHE		
Ag,Au,Sn	Formvar		20	/24/
Ag	Carbone	1 - 500	250 , 425	/20/,/18/,/23/
Au	Carbone	20		/21/
Cu	Carbone	1 - 500	250	/18/
		SUBSTRAT CRISTALLIN		
Ag	MoS_2	1 - 500	250 , 450	/16/,/22/,/18/,/23/ /20/,/25/,/26/
Ag	Mica	20 - 500	300 , 450	/27/,/25/
Ag	Graphite	1 - 10		/16/,/18/
Ag	111 Au 111 Pt	20 - 500	450	/25/
Au	MoS_2	20	300 , 400	/23/,/26/
Au	111 Ag	50	450	/21/
Au	111 Pd	20 - 500	200 , 450	/25/
Cu	Graphite	1 - 10		/18/
Pd	111 Au	20 - 500	50,200,450	/25/
Pb	MoS_2			

TABLEAU I.I

Recensement par E.BAUER et ses co-auteurs /20/, des communications présentant une observation in situ de la coalescence dans les couches métalliques très minces.

D'autres contradicteurs nient le caractère intrinsèque de cette migration, l'attribuant à une contamination de l'interface métal-support qui devrait être éliminée sous ultra-vide. Les pressions résiduelles inférieures à 10^{-7} Torr dans les expériences de POPPA /24/ et de POCZA /29/ atténuent la crédibilité de ces dernières objections.

Nous allons voir comment les travaux expérimentaux /32/, /33/ de SKOFRONICK et PHILLIPS permettent en premier lieu de se convaincre de l'existence d'une coalescence dynamique. Nous aurons au paragraphe suivant, dans ceux de MASSON, METOIS & KERN /44/, une preuve directe de cette coalescence et de son caractère intrinsèque en même temps qu'une précision sur le mode de déplacement des grains.

SKOFRONICK et PHILLIPS, après avoir déposé de l'or sur du carbone amorphe et sur du monoxyde de silicium (SiO) recuisent ce dépôt pendant un temps et à une température déterminée. Leurs histogrammes montrent une augmentation du nombre de grains de plus grand diamètre moyen. Dans les histogrammes à deux pics, la deuxième distribution groupant les plus gros grains, présente après recuit une plus grande dispersion. De plus, la surface couverte a diminué en même temps que le nombre de grains par unité de surface.

Or, comme nous l'avons vu dans le deuxième paragraphe, dans l'hypothèse d'une coalescence purement statique, chaque grain grossit par capture d'adatomes ; son rayon de capture augmente du fait de la croissance de son aire interfaciale. On devrait donc, dans ce cas, observer après arrêt de la projection :

a) qu'une zone d'appauvrissement en petits grains entoure les plus gros grains,

b) que le taux de couverture du substrat par les grains observables va en augmentant,

c) que la distribution des grains suivant leur diamètre s'inscrit sur une courbe à décroissance monotone,

d) que cette distribution se translate sans déformation suivant l'axe des diamètres dans le sens de leur croissance.

Ceci est précisément l'opposé des observations des expérimentateurs précités. Nous avons même observé, sur des distributions à deux pics, d'importantes déformations de la distribution sans déplacement de ces pics . On verra en effet dans la partie expérimentale de cet exposé qu'en passant d'une micrographie " témoin " à une seconde " test " on observe d'importantes dénivellations pour certains diamètres inférieurs à celui le plus fréquent. Ceci montrerait que, pour une certaine taille, les grains ont une stabilité minimale. On est donc certain que la croissance homothétique des grains du fait de leur nourrissement par les adatomes mobiles sur le support, ne peut, à elle seule, expliquer l'évolution des couches très minces.

Une autre théorie de croissance statique restant à écarter, est celle du transfert de masse atome par atome des petits grains vers les plus gros suivant un processus décrit par CHAKRAVERTY /35/ /36/ à propos de la nucléation. S'appuyant sur des travaux de ZINSMEISTER /37/, SKOFRONICK et PHILLIPS montrent que ce transfert, atome par atome, des petits grains vers les gros est ici improbable. L'énergie de dissociation d'une paire d'atomes d'or est de 2,23 eV* et l'extraction d'un atome lié à un cristallite exigerait une énergie de 3,4 eV. A la température modérée à laquelle ils réalisent le recuit de leurs couches, la probabilité d'une telle extraction est quasiment nulle. De plus, un tel processus serait en contradiction flagrante avec l'observation courante d'une accumulation de petits grains autour de plus gros. On peut donc être assuré de l'existence d'un mouvement en bloc de chaque cristallite. Par le succès de leurs prévisions théoriques du rayon moyen et de la dispersion d'une distribution de grains à partir de la température et de la durée du recuit, PHILLIPS et ses collaborateurs /33/ accréditent leur thèse de ce mouvement en bloc de chaque cristallite.

I.4. CARACTERE INTRINSEQUE DE LA COALESCENCE DYNAMIQUE

Ayant acquis la conviction d'une migration des grains comme entités, il reste à écarter l'idée que cette migration pourrait ne se produire que dans des conditions bien particulières mais ne constituerait pas une propriété intrinsèque des cristallites.

---

* D'après DOLGUSHIN /38/, les énergies de dissociation des molécules diatomiques de cuivre, d'argent et d'or seraient respectivement de 2,1 ; 1,8 et 2,3 eV.

De telles objections, en effet, ont également été faites aux conclusions de BASSET. On trouve dans l'article de MASSON, METOIS & KERN /34/ l'essentiel de celles-ci et les arguments par lesquels ces auteurs réfutent ces objections telles celles de SEARS & HUDSON /40/. Nous préférons ici parmi les causes possibles de ce mouvement, citer au contraire celles dont l'existence est inévitable lors de la formation d'une couche, et qui ainsi confèrent à ce mouvement un caractère intrinsèque. Nous citerons par exemple :

- l'existence de champs de contrainte induits dans le substrat lors de la cristallisation des grains /39/

- la tendance de ceux-ci à minimiser leur énergie interfaciale

- la recherche par le cristallite d'une orientation épitaxique

- la proximité de sites de bas niveau énergétique plus profond que celui du site sur lequel est installé le grain

- l'existence sur la surface du substrat de gradients de température

- la présence de charges à l'interface grain-support lorsque ce dernier est un semi-conducteur (silicium, carbone amorphe ...).

Omettant de parler pour le moment des forces que nous nous proposons de calculer, nous ajouterons une autre cause possible citée par HILL /41/ qui est la charge des atomes de la vapeur au départ de la cellule évaporatrice. Dans le cas des supports très isolants, cette charge peut demeurer dans le grain. Toutefois l'effet produit est inférieur à celui que peut occasionner un champ électrique continu de 5 V/cm dans le plan de la couche.

On sait d'après les travaux de CHOPRA /42/ et LEBAS /43/ que ces valeurs sont très voisines de la limite minimale à partir de laquelle un effet de coalescence appréciable peut être produit par application d'un champ électrique dans le plan de la couche. Cette énumération n'est nullement exhaustive mais suffit à nous permettre d'envisager le caractère intrinsèque de cette migration.

Les causes que nous venons de citer, pouvant produire des forces attractives et répulsives, la concentration de petits grains autour

de plus gros paraît alors explicable.

Nous avons ainsi acquis de fortes présomptions sur l'existence intrinsèque d'un glissement du grain sur la surface du substrat . Une preuve expérimentale et une explication théorique de ce mouvement restent toutefois indispensables. D'autre part, les observations précédemment décrites ne permettent pas d'opter définitivement pour l'un des deux mécanismes de migration possibles. La migration aléatoire de grains sur le support peut en effet se concevoir de deux manières :

a) d'une part des fluctuations du centre de gravité peuvent résulter d'un rapide changement soit de la forme du grain, soit de sa taille.

Des changements de forme à masse constante se produisent en effet incessamment en raison de l'autodiffusion superficielle des atomes à la surface du grain (théorie du remaniement superficiel). De plus, des changements de taille à forme constante sont le résultat d'échanges incessants d'atomes entre le grain et la couche adsorbée et entre deux grains. Ces fluctuations de densité se traduiraient ainsi (suivant la théorie de la diffusion par changement morphologique) par un mouvement aléatoire des grains dans le plan du substrat.

b) Mais, d'autre part, les fluctuations énergétiques des cristallites provoquent un cisaillement de l'interface grain-support libérant le grain qui glisse sur le dernier jusqu'à un nouvel équilibre énergétique. C'est la théorie du glissement brownien.

Un examen minutieux de ces mécanismes a été fait par A. MASSON, J.J. METOIS & R. KERN /34/. Nous n'y reviendrons pas, préférant, ici, rappeler brièvement l'ensemble de leurs travaux expérimentaux et théoriques prouvant la marche aléatoire des cristallites au moyen de deux expériences et montrant théoriquement l'existence de leur glissement brownien.

I.5. GLISSEMENT BROWNIEN DES CRISTALLITES SUR LEUR SUBSTRAT

Dans leurs deux types d'expériences /44/ ces auteurs partent d'un système de deux demi-plans ; l'un, recouvert d'une densité ho-

mogène de cristallites est séparé de son complément qui en est dépourvu par une limite aussi discontinue que possible. Pour cela, à partir d'une cellule de KNUDSEN, ils déposent une couche granulaire d'or sur une face (100) de KCl, clivée sous ultra-vide, fournissant une surface atomiquement lisse qu'ils maintiennent à 20 °C. Les cristallites de diamètre moyen variant entre 20 et 30 Å ont sur le demi-plan non masqué une concentration $C = 2{,}2.10^{-11}$ grains/cm^2. Le masque est constitué par une lame de rasoir inclinée à 30°, dont le tranchant d'abord amené en contact avec le substrat, pivote ensuite de manière à constituer une droite de la face de clivage, sans créer d'accident de relief. Ceci est vérifié par décoration à l'or. L'ouverture très réduite de la cellule évaporatrice, placée à distance convenable, permet de limiter au minimum l'effet de pénombre.

Dans une expérience ultérieure /45/, déposant cette fois de l'aluminium sur KCl, ils évitent l'emploi de cette lame en utilisant l'ombre d'un haut gradin du support, portée par le jet de vapeur métallique faisant un angle de 30° avec la normale à la face de clivage.

Pour réaliser dans une même manipulation sous ultra-vide un profil témoin non recuit et un profil test, les auteurs effectuent les opérations suivantes.

a) Evaporation et condensation de l'or sur le cristal de KCl, le tranchant de la lame ayant une direction Oy dans le plan du support.

b) Dépôt d'une couche de platine-carbone de 200 Å d'épaisseur, le tranchant de la lame ayant à présent dans ce plan la direction Ox normale en O à Oy. Ils bloquent ainsi la structure de la couche sur un quart de plan.

c) Recuit de l'ensemble à une température T et durant un temps t.

d) Dépôt d'une couche de carbone sur la totalité du support, la lame étant enlevée.

Ce dépôt fournit ainsi une réplique de l'ensemble. Dans cette réplique, ils découpent un disque centré en O, qu'ils observent et photographient au microscope électronique. Le profil témoin $C_A(x)$ est construit à par-

tir de la réplique de la zone A recouverte de la couche carbone-platine. La zone test B constituée par le demi-disque complémentaire permet le tracé de $C_B(x)$.

Les auteurs émettent l'hypothèse d'un mouvement brownien et se proposent de la contrôler expérimentalement. Ils testent pour cela la distribution C(x,t) au moyen de la droite de HENRY. Cette hypothèse étant vérifiée, une première expérience est effectuée. Elle consiste en une simple comparaison des deux profils $C_A(x)$ et $C_B(x)$; le second résultant d'un recuit a une température, T = 100 °C pendant t = 120 s. On constate :

a) Que $C_A(x)$ présente un flanc raide couvrant 600 Å et $C_B(x)$ une pente très inclinée s'étalant sur 3000 Å, ce qui témoigne d'un transport de métal du demi-plan à concentration C_o vers celui à concentration nulle.

b) Que les courbes sont symétriques par rapport à la frontière des deux demi-plans, ce qui montre que la population des grains se conserve.

c) Que le déplacement du point d'inflexion suivant Ox n'excède pas la limite inhérente au processus expérimental, ce qui rejette toute éventualité d'une post-nucléation dans le demi-plan initialement inoccupé. On trouvera dans la thèse de MASSON /46/ un examen des conditions dans lesquelles cette post-nucléation pourrait être envisagée. La preuve de la migration brownienne des cristallites sur leur substrat est ainsi faite.

Une seconde exploitation des résultats que fournissent de telles expériences est cependant entreprise par ces auteurs pour étudier cette fois, la variation du coefficient de diffusion avec la taille des cristallites. Une analyse des résultats pour deux tranches granulométriques différentes permet de montrer que les cristallites de plus petits diamètres moyens, ont un coefficient de diffusion plus élevé et donc migrent mieux que ceux de plus grande taille. Cette variation de la mobilité des grains apparaîtra de nouveau, lors de la description de nos propres expériences. Pour montrer que cette migration résulte bien d'un glissement du grain sur le support, R. KERN et ses Collaborateurs /47/ présentent en 1968, une théorie de la migration brownienne d'un cristallite adhérent à une surface. Ce cris-

tallite de masse M,possédant deux degrés de liberté glisse sur une surface avec un coefficient de friction μ; sa vitesse moyenne est nulle tandis que sa vitesse quadratique moyenne est :

5.1 $$\overline{\dot{r}^2} = \frac{2KT}{M}$$

L'aire de contact étant l'aire S de l'interface, le mouvement du cristallite est alors décrit par l'équation de LANGEVIN

5.2 $$M\ddot{r} + \mu S\dot{r} - f(t) = 0$$

f(t) force aléatoire, nulle en moyenne, n'étant pas corrélée avec $\overline{r}(t)$ on obtient en passant à la moyenne, l'équation différentielle décrivant la vitesse quadratique moyenne du cristallite

5.3 $$M \frac{d^2}{dt^2} (\overline{r^2}) + \mu S \frac{d}{dt} (\overline{r^2}) - 4kT = 0$$

L'état stationnaire ($t >> M/\mu S$) est représenté par

5.4 $$(\overline{r^2}) = \frac{4kT}{\mu S} t$$

La relation d'EINSTEIN $\overline{r^2} = 2Dt$ définissant le coefficient de diffusion D fournit alors,pour ce coefficient,l'expression :

5.5 $$D = \frac{2kT}{\mu S}$$

La comparaison des valeurs de D calculées à partir de cette expression avec celles mesurées pour les deux tranches granulométriques des expériences précédemment décrites, confirme l'hypothèse de ce glissement. Nous considèrerons donc comme un fait acquis la possibilité d'un glissement du grain sur le substrat et le rôle important qu'il joue dans les phénomènes de coalescence.

Nous avons constaté cette coalescence dynamique sur des couches métalliques très minces déposées sur substrat amorphe lors

d'une recherche expérimentale de la force d'adhésion. Pour mieux préciser les phénomènes que nous avons pu alors observer, nous proposons dans le paragraphe qui suit, une brève description de ces expériences et de leurs résultats.

I.6. MODIFICATION DE STRUCTURE DES COUCHES GRANULAIRES D'ARGENT DEPOSEES SUR UN SUBSTRAT AMORPHE ET SOUMISES A DES VIBRATIONS MECANIQUES APRES ARRET DE LA PROJECTION

Une mesure correcte de la force d'adhésion des couches minces métalliques déposées sur substrat amorphe par évaporation thermique soumet la conception d'un dispositif de mesure à trois impératifs. Pour éliminer toute ambiguité dans l'analyse des résultats, il importe en effet,

1) d'exercer une force normale au support de manière qu'aucune action par cisaillement ne se superpose à l'arrachement,

2) de faire la mesure sous vide dans l'enceinte où la couche a été préparée afin qu'aucune contamination du substrat et de la couche ne vienne modifier la force de manière incontrôlable,

3) d'obtenir une force d'intensité suffisante pour opérer l'arrachement des couches continues et discontinues.

De plus, la nature du support et l'état de sa surface ayant sur la force à mesurer une influence tout aussi importante que celle de la nature du dépôt, il est nécessaire de pouvoir effectuer des mesures sur différents substrats dans des conditions expérimentales comparables.

Tenant compte de ces impératifs, R. FAURE /1/ opte pour la méthode dynamique d'arrachement utilisée par WITT & MOSES /48/ pour déterminer l'adhésion des matières plastiques sur de l'aluminium. Celle-çi consiste essentiellement à soumettre le substrat à une accélération sinusoïdale, normale au plan du dépôt. Celui-çi peut évidemment vibrer par rapport au support. Pour de faibles variations de la distance interfaciale, ξ, la force de liaison dépôt-support, F_L , par unité de surface, est une fonction quasi-linéaire de ξ, et l'on peut définir une fréquence propre de ces vibrations $f_o = \frac{1}{2\pi} (\Delta F/\Delta\xi/M)^{1/2}$, M étant la masse du dépôt

par unité d'aire de l'interface. Si f/f_o reste suffisamment petit devant l'unité, on peut considérer que l'amplitude x_m des vibrations du dépôt est très voisine de celle $x_m + \xi_m$ du substrat . La force d'arrachement par unité d'aire de l'interface est alors peu différente de :

$$F_A = \gamma M = 4\pi^2 f^2 x_m M$$

Les fréquences utilisables dans les expériences de WITT & MOSES /48/ étant trop faibles pour être efficaces dans les nôtres, nous ne pouvions employer, comme eux, un vibrateur électromagnétique . Nous avons dû ainsi repenser entièrement la technologie du système.

Le transducteur électromécanique utilisé est un disque en céramique piézoélectrique au titanate de baryum vibrant en $\lambda/2$ à 104 khz. Ce transducteur excite un assemblage de deux résonateurs en titane faisant office d'amplificateur de vibration. Parmi diverses formes possibles étudiées par EISNER /49/ seules celles du "GRADIN" et du "FOURIER" se sont révélées adaptées à nos besoins. Une combinaison de ces deux amplificateurs, de gains respectivement égaux à 16 et 10, permet de soumettre le support fixé à l'extrémité du second à une accélération maximale de 14.10^7 ms^{-2}. Pour limiter l'échauffement du système amplificateur, on réduit la durée de fonctionnement à puissance ultrasonore maximale. Ceci est possible en raison de l'importance du coefficient de surtension. L'excitation est produite par un train d'oscillations dont la fréquence commandée par un signal en dent de scie varie de 1 khz de part et d'autre de la fréquence de résonance f_o = 104 khz. L'acuité de cette résonance permet ainsi un passage très bref par l'amplitude maximale.

La grille test est mise en vibration 5 mn après arrêt de la projection. L'accélération varie avec l'épaisseur de la couche granulaire entre 4×10^5 et 25×10^5 ms^{-2}. La durée de cette vibration est de deux secondes. Des micrographies de la couche "test" et de la couche "témoin", qui elle n'est pas soumise aux vibrations, permettent après agrandissement photographique de comparer les structures "témoin" et "test" . Une statistique dimensionnelle fait ensuite apparaître les modifications subies par les différentes tranches granulométriques. Suivant l'épaisseur

de métal déposé, ces statistiques font apparaître, pour la couche témoin un ou deux diamètres de fréquence maximale tandis que, pour la couche test, deux pics sont toujours observés. Pour des épaisseurs de métal déposé allant de 2 à 5 nm, ces diamètres sont compris pour le pic 1 entre 1 et 3 nm et pour le pic 2 entre 8 et 15 nm. On sait que les distributions I et II, axées sur ces deux pics regroupent les grains apparaissant respectivement par nucléation et par coalescence. D'une manière générale, les vibrations provoquent une augmentation de l'abscisse du second pic. Le déplacement de ce pic s'accompagne d'un étalement de la distribution II, les tranches de grains de diamètre supérieur au plus fréquent se remplissant ou se constituant aux dépens de celles de diamètre inférieur. Lorsque l'accélération n'est pas trop élevée, le nombre de grains de cette distribution diminue mais leur diamètre augmente . La première distribution montre, par ailleurs, une certaine stabilité. Les micrographies révèlent, en outre, un arrondissement du contour des grains. Pour des accélérations plus importantes, la distribution I reste à peu près stable, tandis que dans la distribution II, on n'observe plus d'augmentation sensible du diamètre le plus fréquent et de la dispersion . Celle-ci même diminue en même temps que le nombre de grains.

Lorsque l'accélération atteint 2.10^6 m/s^2, on ne distingue plus sur le support que quelques grains de diamètre voisin de 8 nm. On peut, de ces observations, donner l'interprétation suivante : pour des accélérations pas trop élevées, la mobilité du grain devient suffisante pour lui permettre de migrer sous l'effet de forces s'exerçant en permanence, parallèlement au support. Les grains se rencontrent et coalescent, comme dans les expériences de SKOFRONICK et PHILLIPS /32/ /33/ où cette mobilité est acquise par une élévation de température du substrat. Pour des accélérations plus importantes, les grains les plus faiblement liés au substrat sont arrachés tandis que les autres acquièrent une mobilité suffisante pour migrer. Le phénomène met déjà en évidence des valeurs du diamètre moyen pour lesquelles les forces de liaison grain-substrat seraient plus faibles. Cette hypothèse sera confirmée par la courbe donnant un ordre de grandeur de la force nécessaire à l'arrachement en fonction du diamètre moyen des grains. Enfin, lorsque l'accélération atteint 2.10^6 m/s^2, la force est suffisante pour arracher tous les grains sauf les plus fortement liés qui sont ceux dont le diamètre dépasse

quelques 8 nm. Une observation des grains dans un plan normal au support nous ayant permis de situer au voisinage de 120° l'angle de mouillage d'un dépôt d'argent sur du carbone amorphe, nous avons pu /1/ en assimilant les grains à des sphères, obtenir pour différents diamètres un ordre de grandeur de la force F_A qui doit être exercée normalement à l'aire interfaciale unité pour provoquer l'arrachement du grain.

En utilisant l'expression

$$F_A = \frac{M\gamma_A}{S} = \bar{\omega}\,\frac{V}{S}\,\gamma_A$$

avec $$\frac{V}{S} = R\,\frac{(1 - \cos\alpha)(2 + \cos\alpha)}{3\sin^2\alpha} = 1{,}5\ R \quad \text{pour} \quad \alpha = 120^\circ$$

$\bar{\omega}$ étant la masse volumique d'argent et V et S le volume et l'aire interfaciale du grain, nous avons pu obtenir la courbe de la figure I.1.

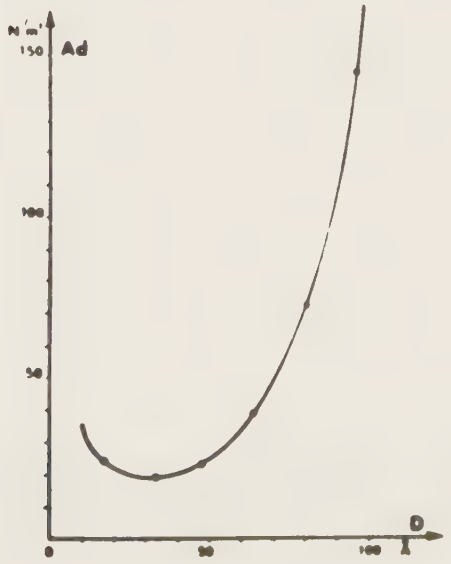


FIGURE I.1

Variation de l'adhésion des grains en fonction de leur diamètre

Nous verrons dans la partie expérimentale de notre travail que c'est précisément la tranche granulométrique comprise entre 3 et 4 nm qui se vide lorsque l'on éclaire la couche après arrêt de la projection.

I.7. CONCLUSION

Cette étude de l'évolution des couches métalliques très minces déposées par évaporation thermique sur substrat amorphe ou cristallin montre clairement l'existence d'une migration intrinsèque du grain pris comme entité. Celle-ci fait apparaître la présence permanente de forces s'exerçant parallèlement au support pour provoquer le glissement du grain.

§§§

DEUXIEME PARTIE

FORCES D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE

CHAPITRE II

FORCES D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE CORPS SOLIDES

II.1. INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris ce calcul des forces électromagnétiques entre grains d'une couche métallique très mince déposée sur substrat amorphe, nous nous sommes initialement tournés vers les théories précédemment établies sur ces forces responsables de l'attraction entre corps condensés, non polarisables et électriquement neutres. Celles-çi entrent dans le cadre plus général des forces entre molécules neutres non polaires, dites de " dispersion " en raison de leur dépendance de la permittivité diélectrique à laquelle est elle-même liée la dispersion optique. N'ayant pu trouver, pour les grains de telles couches, un modèle convenable, permettant d'utiliser, dans le calcul de leur attraction les diverses formules établies pour les forces de dispersion, nous avons repris le problème à la base, cherchant un modèle simple qui nécessite le minimum d'approximations. Avant de développer ce calcul, nous rappellerons ces différentes théories des forces de dispersion et exposerons les raisons qui nous ont conduits à rechercher, par d'autres voies, un ordre de grandeur des forces s'exerçant sur les grains parallèlement au substrat.

II.2. LES FORCES DE DISPERSION

Le calcul des forces de dispersion a été abordé par deux voies opposées : l'une microscopique, l'autre macroscopique. Pour respecter un ordre, tant logique que chronologique, nous commencerons par l'exposé des théories abordant ce calcul d'un point de vue purement microscopique.

A.- THEORIE MICROSCOPIQUE DES FORCES DE DISPERSION ET EFFET DE RETARD

La première théorie /50/ fut construite par LONDON en 1930 pour expliquer l'existence des forces de VAN DER WAALS entre les

molécules non polaires, telles que les molécules à symétrie sphérique des gaz inertes. On sait, en effet, que de telles forces se manifestent non seulement par la présence d'une pression interne figurant dans l'équation d'état des gaz réels, mais aussi par la cohésion des solides moléculaires auxquels ne s'appliquent pas les forces calculées par KEESOM /51/ d'une part et celles calculées par DEBYE /52/ et FALKENHAGEN /53/ d'autre part . LONDON postula qu'il existe une corrélation entre les fluctuations de charge du fait du mouvement des électrons dans un atome (ou une molécule) et la distribution fluctuante dans l'un (ou l'une) de son voisinage. Cette corrélation entre molécules d'une telle paire, conduit à leur attraction, même lorsque celles-ci n'ont pas de moment dipolaire ou quadripolaire permanent mais sont simplement polarisables. Cette attraction résulte ainsi de l'interaction électromagnétique entre les électrons se mouvant rapidement en circuit fermé. En effet lors de leurs transitions spontanées, d'un niveau fondamental $h\nu_o$ vers un niveau excité $h\nu$, leur orbitale est modifiée et la séparation des barycentres des charges négatives et positives de la molécule, qui en résulte, communique à cette dernière un bref moment dipolaire. Des forces dipolaires apparaissent alors entre ces moments instantanés.

LONDON représente les molécules par des oscillateurs harmoniques tridimensionnels isotropes dans leur état fondamental. Utilisant en mécanique quantique la théorie des perturbations au second ordre , il trouve pour l'énergie d'interaction

$$\underline{2.1} \qquad U = -\frac{3}{4} h\nu_o \frac{\alpha^2}{R^6}$$

expression dans laquelle h est la constante de PLANCK, ν_o la fréquence propre de ces oscillateurs et R leur distance . α qui est leur polarisabilité est donnée par

$$\underline{2.2}. \qquad \alpha = \frac{e^2}{m\nu_o^2}$$

e étant la charge de l'électron et m sa masse.

L'équation 2.1 n'est strictement valable que pour de grandes

valeurs de R devant les dimensions de l'oscillateur. Elle suppose de plus que la molécule se comporte comme un oscillateur unique, c'est-à-dire qu'elle est caractérisée par une seule fréquence propre ν_o. Pour les molécules réelles, le calcul est beaucoup plus compliqué car, dans ce cas, chaque molécule doit être représentée par un grand nombre d'oscillateurs ayant des fréquences différentes. En introduisant à nouveau des perturbations jusqu'au second ordre, LONDON trouve alors pour les transitions à partir d'un niveau k dans la première molécule et ℓ dans la deuxième, une énergie d'interaction égale à

$$\underline{2.3} \quad \varepsilon_{k\ell}^{(2)} = -\frac{3}{2m^2}\left(\frac{he}{2\pi}\right)^4 \frac{1}{R^6} \sum_{k'\ell'} \frac{f_{kk'}\, g_{\ell\ell'}}{(E_{k'}-E_k)(E_{\ell'}-E)(E_{k'}-E_k+E_{\ell'}-E)}$$

$$+ \text{ termes d'ordre supérieur}$$

$f_{kk'}$ et $g_{\ell\ell'}$, appelées forces d'oscillateurs, dénombrent les électrons dispersifs pour les transitions vers les niveaux excités k', ℓ' que permet la règle de sélection.

Les oscillateurs considérés ont alors, pour fréquence propre

$$\nu_{kk'} = \frac{E_{k'} - E_k}{h} \qquad \text{et} \qquad \nu_{\ell\ell'} = \frac{E_{\ell'} - E_\ell}{h}$$

Les dipôles que créent les transitions à partir des niveaux fondamentaux respectifs k et ℓ de chacune des deux molécules en interaction, apportent à l'énergie d'attraction une contribution déterminée par leur polarisabilité

$$\underline{2.4.a} \qquad \alpha_k(\nu) = \frac{1}{m}\left(\frac{eh}{2\pi}\right)^2 \sum_{k'} \frac{f_{kk'}}{(E_{k'} - E_k)^2 - h^2\nu^2}$$

et

$$\underline{2.4.b} \qquad \beta_\ell(\nu) = \frac{1}{m}\left(\frac{eh}{2\pi}\right)^2 \sum_{\ell'} \frac{g_{\ell\ell'}}{(E_{\ell'} - E_\ell)^2 - h^2\nu^2}$$

L'utilisation de ces formules est fort peu commode . Heureusement le plus

souvent des simplifications sont possibles du fait que les $\nu_{kk'}$ et $\nu_{\ell\ell'}$ restent très voisines d'une valeur moyenne $\Delta E_k/h$ et $\Delta E_\ell/h$.

La contribution des dipôles que créent les transitions électroniques devient négligeable pour les fréquences supérieures à ν_k et ν_ℓ tandis que, pour celles inférieures, on a respectivement, pour les polarisabilités moléculaires des substances en interaction :

$$\alpha_k(\nu) \neq \alpha_k(o) = e^4 a_o \, (f_k / \Delta E_k^2) \quad \text{avec} \quad f_k = \sum_{k'} f_{kk'}$$

$$\beta_\ell(\nu) \neq \beta_\ell(o) = e^4 a_o \, (g_\ell / \Delta E_\ell^2) \quad \text{avec} \quad g_\ell = \sum_{\ell'} g_{\ell\ell'}$$

$a_o = m^{-1} \, (\hbar/e)^2$ est ici le rayon de BOHR.

En portant alors

$$f_k = \frac{\Delta E_k^2}{e^4 a_o} \alpha_k(o) \quad \text{et} \quad g_\ell = \frac{\Delta E_\ell^2}{e^4 a_o} \beta_\ell(o)$$

dans

$$\varepsilon_{k\ell}^{(2)} = - \frac{3}{2} R^{-6} e^8 a_o^2 \, \frac{f_k \, g_\ell}{\Delta E_k \, \Delta E_\ell \, (\Delta E_k + \Delta E_\ell)}$$

relation déduite de 2.3 , il vient pour l'énergie d'interaction :

2.5 $$\varepsilon_{k\ell}^{(2)} = - \frac{3}{2} R^{-6} \, \frac{\Delta E_k \, \Delta E_\ell}{\Delta E_k + \Delta E_\ell} \, \alpha_k \, \beta_\ell$$

De plus très souvent une seule valeur de k et une seule valeur de ℓ apportent une contribution appréciable et l'on a finalement pour l'énergie d'interaction entre une molécule 1 et une autre 2

2.6 $$U = - \frac{3}{2} \frac{h}{R^6} \frac{\nu_1 \, \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \alpha_2 = - \frac{3}{2} \frac{hc}{R^6} \frac{\alpha_1 \, \alpha_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \simeq - \frac{3}{2} R^{-6} \, \frac{I_1 \, I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2$$

ν_i et λ_i sont les fréquences caractéristiques du spectre d'absorption de chacune des deux substances en présence. I_i désigne leur potentiel de première ionisation.

Pour des molécules d'une même substance on obtient alors

2.7 $$U = -\frac{3}{4} I \alpha^2 R^{-6} = -C R^{-6}$$

Pour des calculs plus précis on peut, comme le propose MARGENAU /54/, utiliser les données expérimentales sur l'indice de réfraction, en introduisant la formule de LORENZ-LORENTZ qui traduit en termes optiques celle de CLAUSIUS-MOSSOTTI. On a alors :

2.8 $$\alpha(\nu) = e^4 a_o \sum \frac{f_i}{h\nu_i^2 - h^2\nu^2} = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N} \frac{n^2(\nu) - 1}{n^2(\nu) + 2}$$

f_i étant la force d'oscillateur pour la $i^{ème}$ transition à partir du niveau fondamental E_o , c'est-à-dire celle définie par $E_i - E_o = h\nu_i$. N est le nombre de molécules par unité de volume et $n(\nu)$ l'indice de réfraction à la fréquence ν.

En 1931, SLATER & KIRKWOOD /55/ trouvèrent, par une méthode variationnelle, l'expression :

2.9 $$U = -\frac{3}{2} R^{-6} \frac{e\hbar}{m^{1/2}} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1/N_1)^{1/2} + (\alpha_2/N_2)^{1/2}}$$

soit pour deux corps identiques

2.10 $$U = -\frac{3}{4} \frac{e\hbar}{R^6} \left\{\frac{N\alpha^3}{m}\right\}^{1/2}$$

N étant le nombre d'électrons de la couche externe des molécules interagissantes.

Ces formules coïncident pour une interaction entre oscillateurs uniques. Cette coïncidence persiste pour une interaction entre molécules d'une même substance ayant une seule fréquence d'absorption, lorsque l'on substitue f à N. La divergence entre le résultat de LONDON et celui de SLATER & KIRKWOOD provient de ce qu'en général f est toujours plus petit que N . Ce n'est toutefois point là ce qu'il y a de plus embarrassant dans ces théories, mais plutôt le fait que l'équation de dispersion soit encore actuellement incomplètement connue. PITZER /56/ et plus récemment SALEM /57/ vingt ans après l'article de synthèse de MARGENAU /54/ ne le contredisent pas sur ce point.

De plus, la question de l'additivité de l'énergie que crée chaque paire ne trouve une réponse favorable que dans le cas des gaz. En effet, comme l'a montré MARGENAU /54/ , si l'on n'exige pas une meilleure approximation que celle fournie par la théorie des perturbations au second ordre, l'influence d'une troisième molécule peut être négligée. Mais si l'on introduit des perturbations d'ordre supérieur dans le calcul de l'énergie d'interaction du système constitué de plus de deux molécules, des termes non additifs apparaissent. Or, si la correction qui en résulte est faible, lorsque les molécules ne sont pas trop proches, il n'en est pas de même pour des systèmes de plus forte densité. Pour ceux-ci les effets de non additivité deviennent importants /58/, /59/, /60/, /61/.

Les calculs au moyen de la mécanique quantique deviennent alors fort complexes et donnent des formules d'exploitation peu commode. RENNE et NIJBOER /63/, /64/ ont cependant réussi, sans sacrifier la rigueur de leur raisonnement, à trouver pour l'attraction entre corps condensés les mêmes résultats qu'a obtenu LIFSHITZ /65/ par une formulation macroscopique . Ils considèrent un système de N oscillateurs dont les positions d'équilibre sont données par $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$, ... $\vec{r}_N$. L'écart du $i^{ème}$ oscillateur par rapport à sa position d'équilibre est noté $\vec{u}_i$. Les atomes sont supposés présenter entre eux une interaction dipôle-dipôle non retardée . L'hamiltonien du système est alors donné par :

$$2.11 \qquad H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m \omega_o^2 u_i^2 + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i,j=1}^{N} \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} T_{ij}^{\alpha\beta} u_i^{\alpha} u_j^{\beta}$$

avec :

Si $i \neq j$

2.12 $$T_{ij}^{\alpha\beta} = \{\vec{\nabla}_i \vec{\nabla}_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}\}^{\alpha\beta}$$

$$= |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-3} \{ \delta_{\alpha\beta} - 3(r_i^\alpha - r_j^\alpha)(r_i^\beta - r_j^\beta)|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-2} \}$$

et si $i = j$

$$T_{ij}^{\alpha\beta} = 0$$

α et β numérotent ici les coordonnées cartésiennes.

Ils trouvent ainsi :

2.12 $$E(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N) = -\frac{3}{2}\hbar\omega\alpha_o^2 \sum_{i\neq j=1}^{N} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-6}$$

$$- \frac{1}{2}\hbar\omega \sum_{n=3}^{\infty} a_n(-\alpha_o)^n \sum_{i_1,\ldots i_n=1}^{N} Tr\{T_{i_1 i_2}.T_{i_2 i_3}\ldots T_{i_n i_1}\}$$

où ω_o est la fréquence **angulaire** propre des oscillateurs, α_s est la polarisabilité statique de l'atome. Le coefficient a_n se calcule par la formule :

$$a_n = (2n)! \,/\, (2n-1)(n!)^2\, 2^{2n}$$

Le premier terme de 2.12 représente l'attraction habituelle de VAN DER WAALS non retardée, tandis que le terme avec n = 3 décrit l'interaction de trois particules. De cette formule, les auteurs déduisent une expression approchée pour la force d'attraction par unité de surface entre deux milieux semi-infinis à une distance d :

2.13 $$K(d) = \frac{\pi h \omega \rho \alpha_s^2}{8d^3} \{1 - (3 \pi \rho \alpha_s \frac{\varepsilon_s + 1}{\varepsilon_s - 1} - \frac{3}{2})\}$$

ε_s est ici la permittivité diélectrique statique et ρ le nombre d'atomes par unité de volume . Le terme soustrait de 1 représente la correction qu'introduit la non additivité dans le cas de trois particules en présence. En tenant compte de la loi de CLAUSIUS-MOSSOTTI $\alpha = (3/4\pi\rho)(\varepsilon_s - 1)/(\varepsilon_s + 1)$, ce terme s'écrit :

$$\mathscr{C} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} - 1 \right) = \frac{3}{4} \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}$$

Ils trouvent ainsi :

ε_s	1,5	2	3	∞
$\mathscr{C}$	11 %	19 %	30 %	75 %

Ces résultats confirment le calcul plus approché de SPARNAAY /66/ qui avec un modèle de simple oscillateur harmonique avait situé cette correction entre 10 et 30 % .

On voit ainsi que,pour les milieux condensés de permittivité statique supérieure à quelques unités,l'insuffisance de l'approximation atteinte en supposant l'additivité des paires conduit inévitablement à des calculs très complexes. C'est pourquoi, malgré les tentatives intéressantes de BRADLEY /67/,DE BOER /68/, HAMAKER /69/ et BARDEEN /70/ de nombreux auteurs /65/, /71/, /72/, /73/, /74/, /75/ ont préféré aborder ce problème d'un point de vue macroscopique. Ils ont pu ainsi établir des formules très générales pour le calcul de l'attraction entre corps solides. Par des voies très différentes, ils aboutissent à des résultats dont l'accord est très convaincant. Ceux-ci ont, par ailleurs, été vérifiés par un grand nombre d'expérimentateurs cités par OVERBEEK & VAN SILFHOUT /76/ . A cette liste, il faut cependant ajouter les travaux plus récents et plus précis de TABOR & WINTERTON /77/, de BOHME et ses Collaborateurs /78/ et de WITTMAN, SPLITTGERBER & EBERT /79/ . Outre celui de résoudre le problème de la non additivité des paires, les théories macroscopiques présentent le

très grand avantage de tenir compte, ipso facto, de l'effet de retard dans les forces de dispersion. Pour mieux montrer cet avantage , nous dirons quelques mots de cet effet avant d'exposer l'essentiel de ces théories.

A partir de ses travaux avec VERWEY sur la stabilité des systèmes colloïdaux, OVERBEEK /80/ conclut qu'aux grandes séparations (grandes devant la longueur d'onde liée aux excitations moléculaires), la force d'attraction entre deux molécules décroît plus vite avec la distance que ne l'indiquerait l'expression de LONDON. OVERBEEK suggère que ceci pourrait être dû au fait que la lumière a une vitesse finie .En effet, quand la distance entre les molécules est grande , les dipôles fluctuent un plus ou moins grand nombre de fois durant le temps que prend une onde électromagnétique pour parcourir cette distance et des effets de retard doivent être pris en compte . Ceci a été fait par CASIMIR & POLDER /81/ qui trouvent qu'entre deux molécules à grande distance ($R \gg \lambda_i$) l'énergie d'interaction varie comme R^{-7} et s'exprime en fonction de la polarisabilité de ces molécules par :

$$\underline{2.14} \qquad U = - \frac{23\ hc}{8\pi^2\ R^7}\ \alpha_1\ \alpha_2$$

Pour l'ensemble des valeurs de R/λ_i , cette énergie peut ainsi être écrite sous la forme :

$$U = - C\ R^{-6}\ f(R)$$

f(R) étant un facteur de correction tenant compte du retard , ce coefficient C a d'abord été donné par CASIMIR & POLDER /81/, puis sous une forme plus complexe par POWER /82/ . Par ailleurs OVERBEEK /80/ a donné une expression analytique de f(R). Les calculs de CASIMIR & POLDER ont été suivis d'autres, utilisant des méthodes différentes mais conduisant au même résultat /83/, /84/, /85/, /86/.

Puisque les forces de dispersion sont d'origine électromagnétique , on devrait s'attendre à ce qu'elles soient affectées par une transmission à travers un milieu . MAC LACHLAN /87/ a précisément établi

deux relations pour l'énergie libre d'interaction entre deux molécules dans un milieu dispersif . Il formule l'énergie de dispersion dans l'espace libre en termes de polarisabilité à une fréquence imaginaire $\omega = i\xi$. La quantité complexe $\alpha(\omega)$ peut être décrite mathématiquement dans le plan complexe des ω, comme une fonction réelle d'une fréquence complexe avec partie réelle et imaginaire . Sur l'axe imaginaire $i\xi$, $\alpha(i\xi)$ est une fonction de ξ réelle, positive à décroissance monotone. $\alpha(i\xi)$ est reliée par la relation de KRAMERS & KONIG à la partie imaginaire de la polarisabilité

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega)$$

pour les fréquences réelles par :

2.15 $$\alpha(i\xi) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega\alpha''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2} \, d\omega \quad \text{avec} \quad \alpha''(\omega) > 0$$

De cette manière MAC LACHLAN /75/ trouve pour l'énergie de dispersion pour $R << \lambda_i$

2.16.a $$U = - \frac{3h}{2\pi^2 R^6} \int_0^\infty \alpha_1(i\xi) \, \alpha_2(i\xi) \, d\xi$$

et pour $R >> \lambda_i$

2.16.b $$U = - \frac{23 \, hc}{8\pi^2} \frac{\alpha_1 \, \alpha_2}{R^7}$$

L'expression 2.16.b est identique à celle 2.14 . Mais cette expression de CASIMIR & POLDER,donnant une énergie de dispersion tenant compte de l'effet de retard, reste très simplifiée et comme celle de LONDON n'est valable que pour des particules suffisamment raréfiées . Nous allons voir dans l'étude des théories macroscopiques de l'attraction entre corps solides, que seule la permittivité des milieux denses permet d'exprimer correctement l'interaction matière-rayonnement et par conséquent, les forces électromagnétiques s'exerçant entre deux solides.

B.- THEORIE MACROSCOPIQUE DES FORCES MOLECULAIRES ENTRE CORPS SOLIDES

On peut ici se poser la question " Est-il possible de calculer la force d'interaction entre deux systèmes condensés, en ne considérant que les propriétés macroscopiques des matériaux ? " . Un premier calcul abordé d'un point de vue macroscopique a été fait par CASIMIR /71/. Celui-çi calcule au point zéro,la pression des ondes électromagnétiques entre deux parois totalement réfléchissantes . De cette façon il arrive à l'expression :

$$f = \left(\frac{\pi}{480} \right) \left(\frac{hc}{\ell^4} \right)$$

La force par unité de surface paraît être indépendante des caractéristiques des matériaux telles que la permittivité . Mais dans ce calcul CASIMIR suppose que la distance ℓ est grande devant la profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques dans le métal . En d'autres termes, il considère la réflexion par les parois comme parfaite et se place dans le cas où λ_i est du même ordre de grandeur que ℓ. HARGREAVES /88/ a corrigé l'équation de CASIMIR pour une réflexion imparfaite sur les parois . Mais de toute manière, comme nos grains ont des dimensions bien inférieures à la profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques, il est évident que cette théorie n'est pas applicable au phénomène que nous considérons.

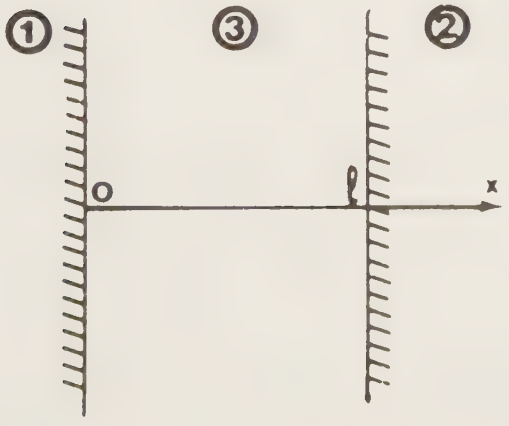


FIGURE II.1
Représentation de deux solides semi-infinis, limités par des surfaces planes et parallèles.

En 1955, LIFSHITZ /65/ traita de façon décisive ce problème . Il représente les corps en interaction comme deux milieux remplissant des demi-espaces dont les limites planes, parallèles sont séparées, l'une de l'autre, par une distance ℓ.Pour calculer le champ fluctuant à l'intérieur des deux milieux, il introduit dans les équations de MAXWELL suivant la théorie de RYTOV /89/, un champ aléatoire K. Ceci conduit à :

2.18 $$D_\omega = \varepsilon \vec{E}_\omega + \vec{K}_\omega$$

et donc :

2.19 $$- \overrightarrow{rot}\ \vec{E}_\omega = i \frac{\omega}{c} \vec{H}_\omega$$

2.20 $$+ \overrightarrow{rot}\ \vec{H}_\omega = - i \frac{\omega}{c} \varepsilon \vec{E}_\omega - i \frac{\omega}{c} \varepsilon \vec{K}$$

pour les milieux diélectriques non magnétiques*. L'indice ω dénote la composante monochromatique dont le facteur temps est : $e^{-i\omega t}$.

La fonction de corrélation déterminant la valeur moyenne du produit de deux composantes de K en deux points différents est :

2.21 $$K_i(x,y,z)\, K_k(x',y',z') = A\varepsilon''\, \delta_{ik}\, \delta(x-x')\, \delta(y-y')\, \delta(z-z')$$

avec

2.22 $$A = 2\hbar \coth \frac{\hbar\omega}{2T}$$ (la température étant évaluée en erg)

La fonction K(x,y,z) est représentée sous forme d'une intégrale de FOURIER qui, pour le demi-espace $x < o$ s'écrit :

2.23 $$\vec{K}(x,y,z) = \int_{-\infty}^{o} \vec{g}(\vec{k})\, e^{i(\vec{q}.\vec{r})} \cos k_x\, x\, d\vec{k}$$

$\vec{q}$ est un vecteur bidimensionnel du plan (y,z) tel que :

2.24 $$k^2 = k_x^2 + q^2$$

k_x étant la composante du vecteur d'onde suivant Ox.

$\vec{r}$ est le rayon vecteur du plan (y,z).

---

* Dans le cas de milieux magnétiques, il faudrait introduire un champ magnétique aléatoire L /74/.

La fonction de corrélation spatiale 2.21 fournit la relation réciproque :

$$2.25 \qquad g_i(\vec{k})\ g_k(\vec{k}) = \frac{A\varepsilon''}{4\pi^2}\ \delta_{ik}\ \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

En posant $p = \frac{\omega^2}{c^2} - q^2$, $s_1 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_1 - q^2$ et $s_2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_2 - q^2$,ces considérations conduisent, pour la force d'attraction, à l'expression :

$$F_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi^2} \coth \frac{\hbar\omega}{2T} \int p^2\, dp \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 - p)}\ e^{-2ip\ell} - 1 \right]^{-1} \right.$$

$$\left. + \left[\frac{(s_1 + \varepsilon_1 p)(s_2 + \varepsilon_2 p)}{(s_1 - \varepsilon_1 p)(s_2 - \varepsilon_2 p)}\ e^{-2ip\ell} - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{2} \right\} + \text{quantité complexe conjuguée}$$

Après changement des chemins d'intégration par rapport aux variables ω et p , $\omega = i\xi$ devenant purement imaginaire et p purement réelle , l'auteur obtient :

$$2.26 \qquad F = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty \int_1^\infty p^2\, \xi^2 \left\{ \left[\frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_2 + p)}\ e^{2p\xi\ell/c} - 1 \right]^{-1} \right.$$

$$\left. + \left[\frac{(s_1 + \varepsilon_1 p)(s_2 + \varepsilon_2 p)}{(s_1 - \varepsilon_1 p)(s_2 - \varepsilon_2 p)}\ e^{2p\xi\ell/c} - 1 \right]^{-1} \right\} dp\, d\xi$$

avec à présent :

$$s_1 = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) - 1 + p^2}\ , \quad s_2 = \sqrt{\varepsilon_2(\omega) - 1 + p^2} \quad \text{et} \quad p = \sqrt{1 - \frac{c^2}{\omega^2} q^2}$$

$\varepsilon_1(i\xi)$ et $\varepsilon_2(i\xi)$ étant des fonctions réelles liées à la partie imaginaire de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation de KRAMERS et KONIG

$$\varepsilon(i\xi) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega\varepsilon''(\omega)}{\omega^2 + \xi^2}\, d\omega$$

On voit ainsi que l'interaction de deux corps est déterminée par la connaissance de la fonction $\varepsilon''(i\omega)$ partie imaginaire de la permittivité.

L'équation 2.26 n'est valable que pour $\ell kT/\hbar c \ll 1$. La distance entre grains restant inférieure à 100nm la température doit donc vérifier :

$$T \ll \frac{\hbar c}{k\ell} = \frac{1{,}0544.10^{-34} \times 3.10^{8}}{1{,}3804.10^{-23} \times 10^{-2}} < 2{,}3.10^{4}\ ^{\circ}K$$

Ceci serait évidemment toujours vrai, si la théorie pouvait être appliquée aux couches très minces. Cette même formule a été de nouveau établie en 1963 par MAC LACHLAN /87/. Celui-ci utilise le théorème liant fluctuations et dissipation , de CALLEN et WELTON, en écrivant que le dipôle électrique $p_k\, e^{\xi t}$ que crée le champ électrique $\vec{E}_i(\vec{r})e^{\xi t}$ s'exprime au moyen de la susceptibilité de ce champ par la relation :

$$\vec{E}_i(\vec{r}) = E_{ik}(\vec{r}, \vec{r}' ; \xi)\, \vec{p}_k$$

où

$$E_{ik}(\vec{r}, \vec{r}' ; \xi) = \left[\vec{\nabla}_i \vec{\nabla}_k - \delta_{ik} \nabla^2\right] e^{-\xi \frac{R}{c}\sqrt{\varepsilon}} (\varepsilon R)^{-}$$

Satisfaisant aux équations de MAXWELL, cette susceptibilité peut être portée dans le tenseur des contraintes . Tenant compte des réflexions multiples entre deux surfaces en regard, en utilisant les coefficients de réflexion de FRESNEL pour les deux directions de polarisation du champ électromagnétique, cet auteur retrouve l'expression générale (2.26) établie par LIFSHITZ.

Cette expression peut être simplifiée dans deux cas limites correspondant respectivement aux cas où la distance ℓ est petite ou grande devant la longueur d'onde λ_o , caractéristique du spectre d'absorption, généralement située dans l'U.V.. Celle-ci correspond, pour les métaux, à la chute du pouvoir réflecteur . Elle est donnée approximative-

ment par la formule de ZENER $4\pi Ne/m\omega_o^2 = 1$ (MOTT & JONES /90/). LIFSHITZ /65/ a montré que pour $\ell << \lambda_o$, le premier terme entre crochets dans l'équation 2.27 peut être négligé.

Compte tenu de ce que, dans le domaine spectral où se situe l'essentiel de la force, on a $s_1 \simeq s_2 \simeq p$, on peut en substituant à p la variable $x = 2 p\xi\ell/c$, écrire que :

$$2.27 \qquad F = \frac{\hbar}{16\pi^2\ell^3} \int_o^\infty d\xi \int_o^\infty \left[\frac{\{\varepsilon_1(i\xi) + 1\}\{\varepsilon_2(i\xi) + 1\}}{\{\varepsilon_1(i\xi) - 1\}\{\varepsilon_2(i\xi) - 1\}} e^x - 1 \right]^{-1} x^2 \, dx$$

L'équation 2.27 peut alors être mise sous la forme :

$$2.28 \qquad F = \frac{\hbar}{16\pi^2\ell^3} \int_o^\infty d\xi \int_o^\infty \frac{x^2}{f(\xi)e^x - 1} dx$$

$$= \frac{\hbar}{16\pi^2\ell^3} \int_o^\infty \frac{2!\, d\xi}{f(\xi)} \left[\frac{f(\xi)}{2!} \int_o^\infty \frac{x^2\, dx}{f(\xi)e^x - 1} \right]$$

où : $f(\xi) \equiv \{\varepsilon_1(i\xi) + 1\}\{\varepsilon_2(i\xi) + 1\} / \{\varepsilon_1(i\xi) - 1\}\{\varepsilon_2(i\xi) - 1\}$ varie entre 1 et ∞.

L'équation 2.28 peut à son tour être simplifiée au moyen de l'approximation :

$$\mathcal{J}(a,n) = \frac{a}{n!} \int_o^\infty \frac{x^n\, dx}{ae^x - 1} \simeq 1$$

$\mathcal{J}(a,n)$ qui, pour $a \to \infty$ est strictement égal à 1 quel que soit la valeur de n, est, pour a = 1, respectivement égal à 1,2 ; 1,08 ; 1,04 ... pour n = 2, 3, 4 ...

Dans le cas de l'équation 2.28 dans laquelle n = 2 tandis que a varie de 1 à $\pm \infty$, on peut écrire :

2.29 $$F = \frac{\hbar}{8\pi^2 \ell^3} \int_o^\infty \frac{(\varepsilon_1(i\xi) - 1)(\varepsilon_2(i\xi) - 1)}{(\varepsilon_1(i\xi) + 1)(\varepsilon_2(i\xi) + 1)} \, d\xi$$

et dans le cas de deux corps identiques

2.30 $$F = \frac{\hbar}{8\pi^2 \ell^3} \int_o^\infty \left[\frac{\varepsilon_1(i\xi) - 1}{\varepsilon_1(i\xi) + 1}\right]^2 d\xi$$

L'autre cas limite est celui des distances très supérieures à λ_o . Ce cas ne pouvant se produire pour les distances séparant les grains d'une couche mince et, à fortiori, pour celles séparant les grains du substrat, nous n'étudierons pas les simplifications pouvant apparaître dans ce cas.

Par contre, bien que l'évolution des couches minces soit généralement étudiée sous ultra-vide, il semble utile, pour la suite de notre étude, d'envisager le cas où une substance de permittivité $\varepsilon_3(i\xi)$ différente de l'unité, emplit l'espace intermédiaire . DZYALOSHINSKII, PITAEVSKII & LIFSHITZ /72/ ont inclus ce cas plus général dans leur théorie . De plus, ce qui est non moins intéressant, l'utilisation de leurs résultats n'est pas restreinte au cas d'un milieu 3 délimité par des faces planes et parallèles mais demeure possible lorsque ces faces présentent un rayon de courbure très supérieur à ℓ. Nous ne pouvons donner,ici, les grandes lignes de leur démonstration qui utilise les méthodes de la théorie quantique des champs en Physique Statistique. Nous nous contenterons de donner leur expression finale :

2.31 $$F(\ell) = \frac{kT}{\pi c^3} {\sum_{n=o}^{\infty}}' \varepsilon_3^{3/2} \xi_n^3 \int_o^\infty p^2 \left[\left\{ \frac{(s_1 + p)(s_2 + p)}{(s_1 - p)(s_1 - p)} \exp\left(\frac{2p\xi_n}{c} \ell\sqrt{\varepsilon_3} \right) - 1 \right\}^{-1} \right.$$

$$\left. + \left\{ \frac{(s_1 + p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 + p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1 - p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2 - p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp\left(2\frac{2p\xi_n}{c} \ell\sqrt{\varepsilon_3} \right) - 1 \right\}^{-1} \right] dp \, d\xi$$

où ℓ est la distance entre les milieux 1 et 2 de permittivité ε_1 , ε_2 sé-

parés par le milieu 3 de permittivité ε_3 . D'autre part :

$$s_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_3} - 1 + p^2 \ , \quad s_2 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} - 1 + p^2 \ , \quad \xi_n = 2\pi nkT/h \ , \quad \omega = i\xi_n \text{ et } \varepsilon = \varepsilon(i\xi)$$

k est la constante de BOLTZMANN . L'indice prime affectant Σ indique que le terme pour lequel n = 0 est pris avec le coefficient 1/2 . La force est négative dans le cas d'une attraction et positive dans celui d'une répulsion . Par suite de la présence d'une exponentielle sous le signe intéral, les termes importants sont ceux pour lesquels $\xi_n \sim c/\ell$ où $n \sim c\hbar/kT$. Pour $\ell kT/ch >> 1$, seules les grandes valeurs de n sont importantes et l'on peut remplacer la somme par une intégrale sur $dn = \left(\frac{\hbar}{2\pi kT}\right) d\xi$. On a alors:

$$\underline{2.32} \quad F = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_o^\infty \int_o^\infty p^2 \, \xi^3 \, \varepsilon^{3/2} \left\{ \left\{ \frac{(s_1+p)(s_2+p)}{(s_1-p)(s_2-p)} \exp\left(\frac{2p\xi}{c} \ell\sqrt{\varepsilon_3}\right) - 1 \right\}^{-1} \right.$$

$$\left. + \left\{ \frac{(s_1+p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2+p\varepsilon_2/\varepsilon_3)}{(s_1-p\varepsilon_1/\varepsilon_3)(s_2-p\varepsilon_2/\varepsilon_3)} \exp \frac{2p\xi}{c} \ell\sqrt{\varepsilon_3} - 1 \right\}^{-1} \right\} dp \, d\xi$$

La condition $\ell << ch/kT$ correspond à la température ambiante à des valeurs de $\ell << 10^{-4}$ cm , ce qui est toujours vrai pour la distance intergrain . Dans le cas où $\varepsilon_3 = 1$, on retrouve la formule de LIFSHITZ . Dans le cas des courtes distances ($\ell << \lambda_i$), qui seul nous intéresse, p >> 1 permet d'écrire $s_1 \simeq s_2 \simeq p$ et donc :

$$\underline{2.33} \qquad F = \frac{\hbar}{16\pi^2 \ell^3} \int_o^\infty \int_o^\infty x^2 \left\{ \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \, e^x - 1 \right\}^{-1} dx \, d\xi$$

c'est-à-dire lorsque les milieux en présence sont les mêmes :

$$\underline{2.34} \qquad F = \frac{\hbar}{8\pi^2 \ell^3} \int_o^\infty \left\{ \frac{\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)}{\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)} \right\}^2 d\xi$$

Sur les bases de cette théorie, PITAEVSKII /91/ a calculé l'attraction de particules en suspension. Ces résultats ont été ensuite trouvés de manière différente par MAC LACHLAN /87/. KIHARA & HONDA /92/ ont effectué un calcul plus strict en considérant les corpuscules comme des ellipsoïdes caractérisés par un tenseur de permittivité. Leurs résultats tiennent compte des orientations mutuelles de ces sphéroïdes. L'attraction de ces derniers par une paroi est également calculée en fonction de leur orientation par rapport à celle-ci. Des calculs de l'attraction entre solides de formes diverses ont été effectués depuis les publications de CASIMIR et LIFSHITZ. Sans prétendre à une énumération exhaustive, nous citerons, pour l'attraction entre deux disques conducteurs /71/, isolants /93/, entre une sphère et un plan conducteur et entre un fil et un plan conducteur /94/,entre deux sphères /95/ et entre deux cylindres /96/. Mais tous ces calculs sont faits pour des corps de dimensions supérieures au micron et ne peuvent donc être utilisés ici.

Dans le cas de corps ayant des rayons de courbure et donc de dimensions grandes devant leurs distances, les interactions de leur surface ont seules un rôle appréciable dans leur attraction. Cette contribution prépondérante des interactions de surface permet une utilisation plus étendue de la formule de LIFSHITZ qui, contrairement à celle d'HAMAKER, maximalise cet effet d'écran /95/.C'est bien ce que confirment VAN KAMPEN, NIJBOER & SCHRAM /73/ et GERLACH /75/ qui retrouvent cette formule par un calcul se fondant sur la théorie des plasmons de surface. Cette prépondérance des plasmons de surface sur ceux de volume, caractérisant l'interaction matière-rayonnement, se retrouve précisément dans l'étude par MEESSEN /76/ de l'absorption optique anormale des couches très minces. Le micro-relief de la surface semble ainsi avoir un effet primordial tant sur l'absorption optique anormale que sur l'intensité des forces électromagnétiques qui en dépend. N'ayant pas envisagé jusqu'à présent le cas de milieux de perméabilité magnétique différente de celle du vide, nous devons, pour terminer cette présentation, ajouter que certains auteurs tels MAVROYANNIS & STEPHENS /97/, MAC LACHLAN /98/ et plus récemment RICHMOND & NINHAN /74/ ont établi des formules valables pour ces milieux dits magnétiques. Ceux-ci obtiennent une expression, incluant celle de LIFSHITZ, en résolvant les équations de MAXWELL pour les modes de surfaces des oscillations du champ électromagnétique à la traversée de deux parois en regard et dans la région intermédiaire. Des calculs

de l'attraction entre un atome isolé et un plan conducteur ont été effectués par PROSEN & SACHS /99/, MAVROYANNIS /100/ et MAC LACHLAN /98/, mais ceux-ci ne peuvent nous être utiles, car la réponse de la matière aux excitations électromagnétiques est très différente lorsqu'on passe d'un atome isolé à un solide.

Hormis ces travaux récents, on trouvera dans l'article de synthèse de KRUPP /101/, une revue très complète des théories des forces de dispersion et des forces électrostatiques entre doubles-couches ainsi que les travaux expérimentaux contrôlant leurs résultats.

Ayant présenté l'essentiel des théories actuelles des forces de dispersion entre corps solides, nous sommes en mesure d'examiner comment de telles théories pourraient être appliquées dans le cas des forces entre grains d'une couche métallique très mince.

II.3. LES DIFFICULTES D'APPLIQUER LES THEORIES PRECEDENTES AU CALCUL DES FORCES D'INTERACTION ENTRE GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE

L'utilisation dans le cas des couches métalliques très minces, des théories précédemment exposées rencontre de nombreuses difficultés.

a) Les grains ne sont pas séparés mais ont un support commun.

b) Leurs dimensions sont de l'ordre de grandeur de leur distance ℓ et l'espace intermédiaire est limité par des surfaces dont le rayon de courbure est petit devant ℓ.

c) Dans la région du spectre où les oscillations couplées des électrons au point zéro créent des composantes monochromatiques dont la contribution à la force d'attraction n'est pas négligeable, la profondeur de pénétration δ_o est toujours grande* devant les dimensions des grains.

Ceci est contraire aux hypothèses de base des théories précédentes. Ainsi (a), b), c)) nous empêchent de considérer les grains comme des milieux semi-infinis, séparés par des limites planes parallèles sur lesquelles les ondes subissent des réflexions parfaites. De plus, on ne peut négliger ici le rôle des volumes dans l'interaction électromagnétique.

---

* Pour l'argent évaporé $\delta_o = 250$ Å pour $\lambda = 3\mu$ et $\delta_o = 500$ Å pour $\lambda = 0{,}3\mu$

Par ailleurs, il semble indispensable de tenir compte ici des effets dimensionnels, c'est-à-dire de la limitation du libre parcours moyen des électrons par les dimensions du grain.

Enfin, il faut noter que des moments dipolaires images apparaissent dans le substrat en même temps que dans le grain. L'ensemble de ces considérations nous a conduits à construire un nouveau modèle et à entreprendre sur ce modèle un calcul propre aux interactions entre grains d'une couche métallique très mince déposée sur substrat amorphe (chapitre IV), ainsi que le calcul de la force normale au support qui s'exerce entre le grain et sa propre image (chapitre V).

§§§

TROISIEME PARTIE

CONTROLE EXPERIMENTAL DES PREVISIONS THEORIQUES

CHAPITRE III

FORCE D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE

III.1. FORCE D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE S'EXERCANT ENTRE DEUX GRAINS D'UNE COUCHE METALLIQUE TRES MINCE DEPOSEE SUR SUBSTRAT AMORPHE

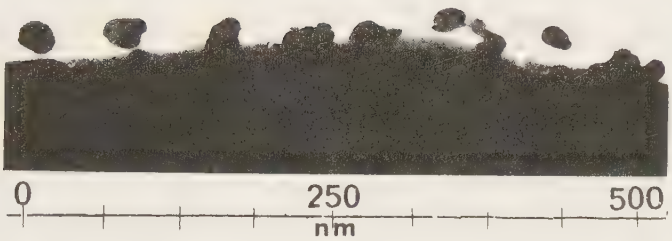


FIGURE III.1

Micrographie suivant un plan perpendiculaire au support d'une couche d'argent déposée sur film de carbone.

Nous assimilons donc /102/, /103/ la couche a un ensemble bidimensionnel d'ellipsoïdes de révolution autour d'un axe normal au plan du support. Nous considérons que l'excentricité de l'ellipse méridienne est à peu près conservée d'un grain à l'autre. Enfin, nous supposons que dans l'ensemble de la couche les dimensions varient peu autour de valeurs moyennes sauf dans de petites régions très disséminées. Dans les résultats définitifs, nous distinguerons ces paramètres locaux de ceux moyens en surlignant les symboles représentant des grandeurs moyennes . Un repère orthonormé ($\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$, $\vec{u}_3$) dans lequel $\vec{u}_1$ est le vecteur unitaire de la ligne d'interaction et $\vec{u}_3$ celui de la direction perpendiculaire au plan du support, permettra de caractériser les grandeurs anisotropes, en les affectant des indices désignant le vecteur unitaire de la direction dans laquelle elles sont définies.

Enfin, comme nous le verrons par la suite, dans la région spectrale où les composantes monochromatiques de la force apportent la plus forte contribution, les longueurs d'onde restent grandes devant les dimensions des grains et leur distance qui n'excèdent guère une centaine d'Angströms. Nous considèrerons donc que les valeurs du champ électroma-

gnétique, dans l'espace intermédiaire de deux grains, ne diffèrent guère du champ excitateur à l'intérieur de chacun d'eux.

Dans le vide interstitiel que limitent les grains, existe, à toute température, une énergie électromagnétique dont la densité monochromatique s'exprime, compte tenu des deux directions de polarisation, par /104/, /105/ :

$$\underline{1.1} \qquad \varepsilon_o E_\omega^2 = \frac{\omega^3 \hbar}{2\pi^2 c^3} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \left[\frac{1}{2} + \left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)^{-1} \right]$$

Le premier terme entre crochets est lié aux oscillations nulles du champ, que met en évidence la théorie quantique de l'oscillateur harmonique. Quant au second, il donne l'énergie du rayonnement électromagnétique d'équilibre thermodynamique.

L'ensemble représente la densité énergétique du champ fluctuant présent, à toute température, dans le vide interstitiel de milieux en équilibre thermodynamique. Le caractère aléatoire de ce champ dans l'espace comme dans le temps permet de considérer que toutes les orientations d'un espace tridimensionnel sont équiprobables et que sa valeur efficace dans les directions $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$, $\vec{u}_3$ vérifie la relation d'équipartition de l'énergie.

$$\underline{1.2} \qquad E_1 E_1^* = E_2 E_2^* = E_3 E_3^* = \frac{E^2}{3}$$

Ce champ électrique induit dans chaque cristallite les moments dipolaires

$$\vec{p}_i = \alpha_{ij} \vec{E}_j$$

α_{ij} est la composante du tenseur de polarisabilité donnant le moment dipolaire induit dans la direction $\vec{u}_i$ par le seul champ électrique instantané E_j de direction $\vec{u}_j$. L'expression générale du tenseur de polarisabilité est /103/ :

$$\underline{1.4} \qquad \alpha_{ij} = \varepsilon_o V \frac{\varepsilon_g - 1}{1 + f^*_{ij} (\varepsilon_g - 1)}$$

V est le volume du grain et ε_g sa permittivité relative complexe /106/. En raison de la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction par les dimensions du grain, nous écrirons :

$$\underline{1.5} \qquad \varepsilon_g = \varepsilon'_g - i\varepsilon''_g = 1 - \frac{N^* e^2}{m^* \varepsilon_o (\omega^2 + \frac{1}{\tau_g^2})} - i \frac{N^* e^2}{m^* \varepsilon_o (\omega^2 + \frac{1}{\tau_g^2}) \omega \tau_g}$$

pour la contribution de ces électrons, en prenant pour leur temps de relaxation dans le grain /106/ , τ_g tel que :

$$\underline{1.6} \qquad \frac{\tau_\infty}{\tau_g} = \frac{h(3/\pi)^{1/3}}{2e^2} \frac{1}{\rho_\infty^T N^{*2/3} a_i}$$

Dans cette expression N^* est le nombre effectif d'électrons de conductivité par m^3, m^*et e la masse effective et la charge de l'électron. Les indices ∞ et g sont relatifs respectivement aux états massif et granulaire. a_i est la dimension du grain dans la direction $\vec{u}_i$. ρ_∞^T est la résistivité du métal à la température T, supposée peu éloignée de l'ambiante. Enfin, l'expression de α_{ij} fait apparaître un nouveau terme tensoriel f^*_{ij} qui est la somme de deux tenseurs. La composante f_{ij} du premier est le facteur dépolarisant exprimant la réaction du milieu où un champ $\vec{E}_j$ induit le dipôle $\vec{p}_i$ /102/, /108/, /109/. La composante ρ_{ij} du second est un terme correctif /110/, /111/, tenant compte de l'effet polarisant qu'a sur chaque grain la distribution dipolaire superficielle que constituent ceux qui l'entourent. Elle témoigne de l'influence qu'exerce sur une polarisation de direction $\vec{u}_i$, une distribution superficielle de dipôles orientés suivant $\vec{u}_j$. Dans l'hypothèse précédente d'une orientation uniforme des grains dont l'axe de révolution est normal au support, les tenseurs f_{ij} , ρ_{ij} et donc f^*_{ij} se réduisent à leurs valeurs principales, les axes du repère coïncidant alors avec ceux de l'ellipsoïde . Dans le cas d'ellipsoïdes aplatis d'axes $a_1 = a_2 = a_{//}$ et $a_3 = a_\perp$ et d'excentricité $e = a_{//}^{-1} (a_{//}^2 - a_\perp^2)^{1/2}$, nous pouvons alors écrire, en introduisant

1.7 $$\bar{q} = \frac{\bar{a}_{//}}{\bar{a}_{\perp}} e = \frac{1}{\bar{a}_{\perp}} \left(\bar{a}_{//}^{2} - \bar{a}_{\perp}^{2} \right)^{1/2} = \left(\bar{\gamma}^{2} - 1 \right)^{1/2}$$

que :

1.8 $$\bar{f}_{11} = \bar{f}_{22} = \bar{f}_{//} = \frac{1}{2} \frac{1 + \bar{q}^{2}}{\bar{q}^{3}} \left(\operatorname{arctg} \bar{q} - \frac{\bar{q}}{1 + \bar{q}^{2}} \right)$$

1.9 $$\bar{f}_{33} = \bar{f}_{\perp} = 1 - (\bar{f}_{11} + \bar{f}_{22}) = \frac{1 + \bar{q}^{2}}{\bar{q}^{3}} \left(\bar{q} - \operatorname{arctg} \bar{q} \right)$$

1.10 $$\rho_{11} = \rho_{22} = \rho_{//} = - \frac{\bar{d}}{2\ell}$$

$$\rho_{33} = \rho_{\perp} = \frac{\bar{d}}{\ell}$$

d est ici le volume de métal par unité de surface du substrat /110/, /106/. ℓ est théoriquement /110/ le rayon du cercle, limitant intérieurement la couche autour de l'un de ses grains . Le restant de la couche est alors supposé uniformément polarisé avec une densité superficielle $(\frac{\alpha}{V} d)\ \vec{E}$. Pratiquement, nous pouvons assimiler ℓ à la distance moyenne du centre d'un grain à celui de ses plus proches voisins.

La diagonale f_{11} , f_{22} , f_{33} du tenseur f_{ij} , dans un système d'axes confondus avec ceux de l'ellipsoïde, caractérise complètement la forme de ce dernier.

La valeur de f_{ij} est d'autant plus grande que l'axe a_i est plus petit devant les autres. On vérifie, pour un tel choix du repère : $\Sigma\ f_{ii} = 1$. Ici pour des ellipsoïdes de révolution aplatis suivant l'axe $\vec{u}_3^{\,i}$, on a :

1.11 $$f_{11} = f_{22} = f_{//} = \frac{1}{2} \left(1 - f_{\perp} \right)$$

On aura à la limite pour les grains sphériques $f_{//} = f_{\perp} = \frac{1}{3}$ et pour des disques $f_{//} = 0$ et $f_{\perp} = 1$. Entre ces limites, on a toujours

$$f_{//} < \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad f_{\perp} > \frac{1}{3}$$

On vérifie également :

$$\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 2\rho_{//} + \rho_{\perp} = 1$$

et donc :

$$2f^*_{//} + f^*_{\perp} = 1$$

La polarisation que crée sur un grain le champ du moment dipolaire de son voisin étant négligeable devant l'effet polarisant du champ fluctuant d'une part et du champ de la distribution dipolaire superficielle d'autre part, nous pouvons écrire pour l'énergie d'interaction de deux grains :

1.12 $$W_{mn} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\left[\frac{(\vec{p}_m \cdot \vec{p}_n)}{r^3} - 3\frac{(\vec{p}_m \cdot \vec{r}_{mn})(\vec{p}_n \cdot \vec{r}_{mn})}{r^5}\right]$$

Les deux grains ayant même polarisabilité, on a pour une direction E_θ de E formant avec $\vec{r}_{mn}$ l'angle $\theta = (\vec{r}_{mn}, \vec{E}_\theta)$

1.13 $$\left\{W_{mn}(r)\right\}_\theta = \frac{r_{mn}^{-3}}{4\pi\varepsilon_o} p_\theta^2 \left[1 - 3\cos^2\theta\right]$$

La force d'interaction est alors donnée par :

1.14 $$\left\{F(r)\right\}_\theta = -\left\{\frac{\partial W_{mn}}{\partial r_{mn}}\right\}_\theta = \frac{3r_{mn}^{-4}}{4\pi\varepsilon_o} p_\theta^2 \left[1 - 3\cos^2\theta\right]$$

Cette force est négative lorsqu'elle produit une attraction. Le substrat ayant une influence notable sur la force calculée, nous devons en tenir compte . Pour ce faire, nous prenons en considération les images électriques des dipôles induits par le champ électromagnétique E.

On sait, en effet, que dans le cas de deux milieux formant un dioptre plan, le champ électrique d'une charge ponctuelle q_1 , dans le milieu (1) est influencé par le milieu (2). Il se comporte alors comme si existait dans (2) une charge q_2 symétrique de q_1 par rapport au plan limite et dont la valeur algébrique s'exprime par :

$$q_2 = - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_1} q_1 = - A\, q_1$$

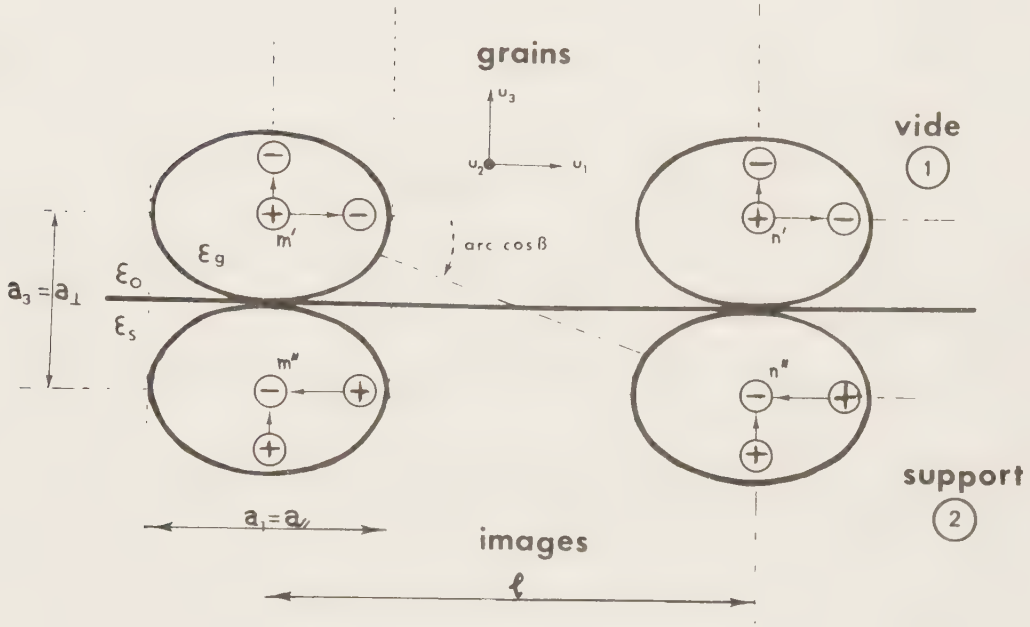


FIGURE III.2

Représentation de deux grains voisins et de leur image électrique. Les flèches représentent les moments dipolaires que le champ électromagnétique fluctuant induit dans les directions $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_3$.

En utilisant ce théorème des images électriques, on obtient pour les composantes normales et tangentielles des dipôles du milieu (1) les images représentées dans le milieu (2) sur la figure III.2. En considérant que les milieux (1) et (2) sont respectivement, le vide et le substrat, nous écrirons pour une fréquence ω, /112/, /98/, /100/ :

1.15 $$A_\omega = \frac{\varepsilon_s(\omega) - 1}{\varepsilon_s(\omega) + 1}$$

Pour tenir compte de ces images nous devrions, avec les notations de la figure III.2. exprimer la force F_{mn} par la relation vectorielle :

1.16 $$\vec{F}_{mn} = \vec{F}_{m'n'} + \vec{F}_{m''n'} + \vec{F}_{m'n''} + \vec{F}_{m''n''}$$

Mais compte tenu de l'uniformité approximative des grains, nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{2}\left(\vec{r}_{m'n''} + \vec{r}_{m''n'}\right) \simeq \vec{r}_{m'n'} = \vec{r}_{m''n''}$$

et donc

$$F_{mn} = F_{m'n'} + 2\, F_{m'n''}\left(\frac{\ell}{\sqrt{\ell^2 + a_\perp^2}}\right) + F_{m''n''}$$

Or pour une valeur donnée de ω, nous avons :

$$F_{m'n'} = \frac{3r_{mn}^{-4}}{4\pi\varepsilon_o}\left\{p_1' p_1'^* \left[\cos(\vec{u}_1,\vec{u}_1) - 3\cos^2(\vec{u}_1,\vec{u}_1)\right] + p_2 p_2'^* \left[\cos(\vec{u}_2,\vec{u}_1) - 3\cos^2(\vec{u}_2,\vec{u}_1)\right] + p_3' p_3'^* \left[\cos(\vec{u}_3,\vec{u}_3) - 3\cos^2(\vec{u}_3,\vec{u}_1)\right]\right\}$$

$$F_{m'n''} = F_{m''n'} = \frac{3r_{mn}^{-4}}{4\pi\varepsilon_o}\left\{\frac{p_1' p_1''^* + p_1'^* p_1''}{2}\left[\cos(\vec{u}_1,-\vec{u}_1) - 3\cos(\vec{u}_1,\vec{u}_1)\cos(-\vec{u}_1,\vec{u}_1)\right] + \frac{p_2' p_2''^* + p_2'^* p_2''}{2}\left[\cos(\vec{u}_2,-\vec{u}_2) - 3\cos(\vec{u}_2,\vec{u}_1)\cos(-\vec{u}_2,\vec{u}_1)\right] + \frac{p_3' p_3''^* + p_3'^* p_3''}{2}\left[\cos(\vec{u}_3,\vec{u}_3) - 3\cos^2(\vec{u}_3,\vec{u}_1)\right]\right\}$$

$$F_{m''n''} = \frac{3r_{mn}^{-4}}{4\pi\varepsilon_o}\left\{p_1'' p_1''^* \left[\cos(-\vec{u}_1,-\vec{u}_1) - 3\cos^2(-\vec{u}_1,\vec{u}_1)\right] + p_2'' p_2''^* \left[\cos(-\vec{u}_2,-\vec{u}_2) - 3\cos^2(-\vec{u}_2,\vec{u}_1)\right] + p_3'' p_3''^* \left[\cos(\vec{u}_3,\vec{u}_3) - 3\cos^2(\vec{u}_3,\vec{u}_1)\right]\right\}$$

avec :

$$p_i' \, p_i'^{*} = (\alpha_{ii} \, E_i)(\alpha_{ii}^{*} E_i^{*}) = \alpha_{ii} \, \alpha_i^{*} \, E_i E_i^{*} = |\alpha_{ii}|^2 \, E_i^2$$

$$\frac{1}{2}\,(p_i' \, p_i''^{*} + p_i'^{*} \, p_i'') = \frac{1}{2}\,(\alpha_{ii} \, E_i \, A^{*} \, \alpha_{ii}^{*} \, E_i^{*} + \alpha_{ii}^{*} \, E_i^{*} \, A\alpha_{ii} \, E_i)$$

$$= \frac{1}{2}\,(A + A^{*}) \, |\alpha_{ii}|^2 \, |E_i|^2$$

$$p_i'' \, p_i''^{*} = A \, \alpha_{ii} \, E_i \, A^{*} \, \alpha_{ii}^{*} \, E_i^{*} = |A|^2 \, |\alpha_{ii}|^2 \, |E_i|^2$$

En posant alors

1.17 $$\beta = \ell(\ell^2 + a_\perp^2)^{-1/2} = \left\{1 + \left(\frac{a_\perp}{\ell}\right)^2\right\}^{-1/2}$$

et tenant compte de ce que

1.18 $$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{//} \quad , \quad \alpha_{33} = \alpha_\perp \quad \text{et} \quad E_1^2 = E_2^2 = E_3^2 = \frac{E^2}{3}$$

l'expression de F_{mn} devient en désignant par A_R la partie réelle de A :

$$F_{mn} = -\frac{r_{mn}^{-4}}{4\pi\varepsilon_o} \int_o^\infty \left\{ \underbrace{\left\{1 - 2\beta \, A_R(\omega) + |A(\omega)|^2\right\} \alpha_{//}^2(\omega)}_{\text{terme attractif}} \right.$$

$$\left. - \underbrace{\left\{1 + 2\beta \, A_R(\omega) + |A(\omega)|^2\right\} \alpha_\perp^2(\omega)}_{\text{terme répulsif}} \right\} E^2(\omega) \, d\omega = -\frac{J}{4\pi\varepsilon_o} \, r_{mn}^{-4}$$

Le terme répulsif représente l'interaction de dipôles perpendiculaires au plan du substrat, le terme attractif celle de dipôles parallèles à ce plan. Ce dernier est la résultante des attractions due aux composantes dipolaires ayant la direction de la ligne d'interaction et de la répulsion due à celles qui sont perpendiculaires à cette ligne.

III.2. FORCE AGISSANT SUR UN CRISTALLITE EN INTERACTION AVEC LE RESTANT DE LA COUCHE

Si nous calculons la résultante des forces exercées sur G_m par les grains G_n de son voisinage, nous obtenons :

$$\underline{2.1} \qquad F_m = \frac{J}{4\pi\varepsilon_o} \sum_{n=1}^{N} \frac{\vec{r}_{mn}}{r_{mn}^5}$$

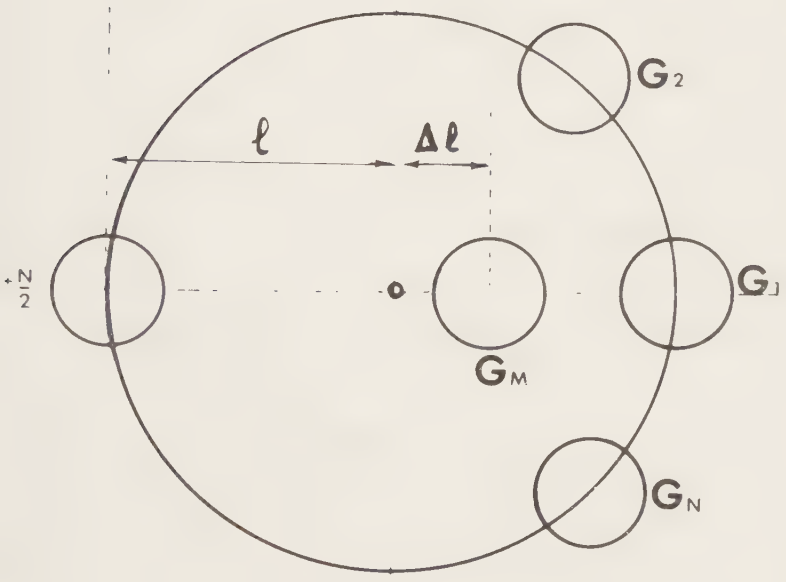


FIGURE III.3

Représentation idéalisée de la répartition autour d'un grain G_m de ses N plus proches voisins G_n.

En admettant /113/ la répartition des G_n autour des G_m représentée sur la figure III.3, nous obtenons en choisissant $\vec{u}_1$ tel que :

$$\overrightarrow{OG}_m = \vec{u}_1 \, \Delta\ell$$

$$\sum_{n=1}^{N} \frac{\vec{r}_{mn}}{r_{mn}^5} = 2N \, \frac{\Delta\ell}{\ell^5}$$

Les détails de ce calcul seront donnés en annexe où l'on trouvera également une évaluation sommaire de la contribution que peuvent apporter à cette force les grains autres que les N voisins de l'un d'eux.

La valeur approchée de cette somme permet alors d'écrire pour la force agissant sur un grain :

$$\underline{2.2} \quad F = \frac{\hbar}{2\pi^3 \varepsilon_o^2 c^3} \frac{N}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_o^\infty \left\{ \left\{ 1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \right\} |\alpha_{//}(\omega)|^2 \right.$$

$$\left. - \left\{ 1 + 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \right\} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right\} \right\} \omega^3 \, d\omega$$

Une force positive tendant, à présent, à rapprocher les deux plus proches voisins.

En posant alors /103/ /114/ :

2.3 $$G_{//}(\omega) = 1 - 2\beta\, A_R(\omega) + |A(\omega)|^2 \quad ; \quad G_{\perp}(\omega) = 1 + 2\beta\, A_R(\omega) + |A(\omega)|^2$$

2.4 $$H_{//} = \left| \frac{\varepsilon_g(\omega) - 1}{1 + f^*_{//} \left[\varepsilon_g(\omega) - 1\right]} \right| \quad ; \quad H_{\perp} = \left| \frac{\varepsilon_g(\omega) - 1}{1 + f^*_{\perp} \left[\varepsilon_g(\omega) - 1\right]} \right|$$

2.5 $$F = \frac{\hbar}{2\pi^3 c^3} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_0^\infty \left[G_{//}(\omega)\, H^2_{//}(\omega) - G_{\perp}(\omega)\, H^2_{\perp}(\omega) \right] \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right) \omega^3 d\omega$$

Cette force est la somme de deux termes :

- le premier

2.6 $$F_o = \frac{\hbar}{4\pi^3 c^3} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_0^\infty \left[G_{//}(\omega)\, H^2_{//}(\omega) - G_{\perp}(\omega)\, H^2_{\perp}(\omega) \right] \omega^3\, d\omega$$

est lié aux oscillations électromagnétiques au point zéro.

- le deuxième

2.7 $$F_T = \frac{\hbar}{2\pi^3 c^3} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_0^\infty \left[G_{//}(\omega)\, H^2_{//}(\omega) - G_{\perp}(\omega)\, H^2_{\perp}(\omega) \right] \left(\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1 \right)^{-1} \omega^3 d\omega$$

qui dépend de la température, représente la contribution de l'énergie électromagnétique liée au rayonnement d'équilibre thermodynamique.

Si $f^*_{//} = f_{//} + \rho_{//}$ peut atteindre localement dans une couche granulaire des valeurs suffisamment basses ($f^*_{//} < 10^{-3}$) , les valeurs

de $f^*_\perp = f_\perp + \rho_\perp$ (avec $\frac{1}{3} < f_\perp < 1$ pour $a_\perp < a_{//}$) sont toujours voisines de l'unité.

Dans le domaine spectral où la fonction $\left[\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})-1\right]^{-1}\omega^3$ prend des valeurs non négligeables, ε_s reste assez grand pour que A soit voisin de 1. D'autre part, dans ce domaine, $\left[\varepsilon_g(\omega) - 1\right]^{-1}$ conserve des valeurs suffisamment petites devant celle de $f^*_{//} = f_{//}+\rho_{//}$ pour que $H_{//}(\omega) = \left|\left[\varepsilon_g(\omega)- 1\right]^{-1} + f^*_{//}\right|^{-1} \simeq (f^*_{//})^{-1}$.

On peut alors écrire, en posant $x = \hbar\omega/kT$:

2.8 $$F_T = \frac{\hbar}{\pi^3 c^3}\left(\frac{kT}{h}\right)^4 \frac{NV^2}{\ell^4}\,\frac{\Delta\ell}{\ell}\left[f^{*-2}_{//}(1-\beta) + f^{*-2}_{\perp}(1+\beta)\right]\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}\,dx$$

soit, puisque $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3c^2} = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3c^2}$ et que $\int (e^x - 1)^{-1} x^3\,dx = \frac{\pi^4}{15}$

2.9 $$F_T = \frac{2}{\pi c}\sigma T^4 \frac{NV^2}{\ell^4}\,\frac{\Delta\ell}{\ell}\left[(1-\beta) f^{*-2}_{//} - (1+\beta) f^{*-2}_{\perp}\right]$$

et si l'on tient compte de $f^*_{//} << f^*_\perp$

2.10 $$F_T = \frac{2}{\pi c}\sigma T^4 \frac{NV^2}{\ell^4}\,\frac{\Delta\ell}{\ell}(1-\beta)(\bar{f}_{//} - \rho_{//})^{-2}$$

Cette force tend ainsi à rapprocher deux voisins immédiats jusqu'à leur coalescence, d'autant plus que la température est plus élevée.

Bien que cette conclusion corresponde aux observations expérimentales, il est difficile d'affirmer que cet accord entre les prévisions théoriques et les faits expérimentaux soit une confirmation de l'exactitude des calculs . En effet, en même temps qu'elle accroît cette force, une élévation de température augmente la mobilité des grains, ce, particulièrement dans le cas de l'argent /115/ . Ce que l'on observe pourrait donc

n'être que le résultat d'une diminution de la résistance opposée par le grain à la force F_o . Il est ainsi difficile de faire la part des choses entre ces deux possibilités et une vérification expérimentale de ces conclusions paraît difficile . Heureusement, des forces de ce type peuvent également apparaître lorsque la couche est soumise à une illumination qui, elle, peut être réglée et mesurée.

De telles expériences ont été réalisées par KNIGHT & JHA /115/ pendant l'évaporation et par nous-mêmes pendant et après /116/ /117/. Ce sont de telles forces que nous nous proposons de calculer à présent. Ce calcul permettra également de juger de l'effet d'un éclairement par le creuset évaporateur dans le cas de couches minces déposées par évaporation thermique.

III.3. FORCE RESULTANT D'UN ECLAIREMENT DE LA COUCHE

En remarquant que les dimensions de la couche sont toujours petites devant sa distance à la cellule évaporatrice ou à toute source d'éclairement, nous pouvons considérer que l'éclairement se fait sous une même incidence . Dans le cas où celle-ci est normale, on doit écrire :

$$\underline{3.1} \qquad E_3 = 0 \quad \text{et} \quad E_1 E_1^* = E_2 E_2^* = \frac{E^2}{2}$$

le terme répulsif $(1 + 2\beta A_R + |A|^2)$ n'intervenant plus, on a ainsi entre deux grains :

$$\underline{3.2} \qquad F_{mn}(\omega) = \frac{r_{mn}^{-4}}{2\pi\varepsilon_o} \int \left(1 - 2\beta A_R(\omega) + |A(\omega)|^2\right) |\alpha_{//}|^2 E_\omega^2 \, d\omega$$

et pour la force agissant sur l'un des grains de la couche

$$\underline{3.3} \qquad F_E = \frac{3}{4} \varepsilon_o \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_o^\infty H_{//}^2(\omega) \, G_{//}(\omega) \, E_\omega^2 \, d\omega$$

On aura donc pour une source assurant sur la couche un éclairement $\mathscr{E}$

$$\int_o^\infty \mathscr{E}_\omega \, d\omega = \int_o^\infty \varepsilon_o \, c \, E_\omega^2 \, d\omega :$$

3.4 $$F_E = \frac{3}{4\pi c} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int_0^\infty H_{//}^2(\omega)\, G_{//}(\omega)\, \mathcal{E}(\omega)\, d\omega$$

Pour des sources dont le spectre se situe essentiellement dans l'infrarouge moyen ou lointain, on peut écrire pour des couches minces déposées sur du carbone, par exemple :

3.5 $$F_E = \frac{3}{4\pi c} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} (1 - \beta)(f^*_{//})^{-2} \mathcal{E}$$

Dans ce cas, en effet, ε_s et ε_g sont suffisamment /118/ /119/ grands pour que $A = (\varepsilon_s - 1) / (\varepsilon_s + 1)$ reste voisin de l'unité et que $(\varepsilon_g - 1)^{-1}$ conserve un ordre de grandeur proche des plus petites valeurs de $f^*_{//}$. Les valeurs moyennes de $G_{//}$ et $|H_{//}|^2$ ne diffèrent alors guère respectivement de $2(1 - \beta)$ et $(f^*_{//})^{-2}$.

III.4. FORCE RESULTANT DE L'ECLAIREMENT DE LA COUCHE PAR LA CELLULE EVAPORATRICE

En admettant que l'émittance du creuset évaporateur vérifie la loi de LAMBERT, on peut écrire /113/ :

4.1 $$E_\omega^2 = \frac{\hbar}{\varepsilon_o \pi^3 c^3} \Omega\, \eta_{T_s}(\omega) \frac{\omega^3\, d\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT_s} - 1}$$

T_s étant la température de la source, $\eta_{T_s}(\omega)$ son émissivité monochromatique à cette température et Ω l'angle solide sous lequel la source peut être vue des différents points de la couche.

La force s'écrit alors :

4.2 $$F_E = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\pi^4 c^3} \Omega \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} \int G_{//}(\omega)\, H_{//}^2(\omega)\, \eta_{T_s}(\omega) \frac{\omega^3\, d\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT_s} - 1}$$

Aux températures atteintes par la source évaporatrice, la fraction du rayonnement émis dans le visible et dans l'ultraviolet étant tout à fait négligeable, on peut écrire $G_{//} \simeq 2(1-\beta)$ et $H_{//} \simeq 1/f^{*}_{//}$ et par conséquent

$$4.3 \qquad F_E = \frac{3}{4} \frac{\hbar}{\pi^4 c^3} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} (1-\beta) f^{*-2}_{//} \int \eta_{T_s}(\omega) \frac{\omega^3 \, d\omega}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT_s} - 1}$$

En introduisant le pouvoir émissif total de la source $\eta(T_s)$, il vient alors :

$$4.4 \qquad F_E = 6 \frac{\sigma}{c} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} (1-\beta)(\bar{f}_{//} + \rho_{//})^{-2} \Omega T_s^4 \eta(T_s)$$

$\bar{f}_{//}$ étant une mesure moyenne tandis que $\rho_{//} = -\frac{d}{2\ell}$ concerne un grain et ses plus proches voisins.

III.5. ETUDE DES COMPOSANTES SPECTRALES DES FORCES F_o, F_T et F_E

Ces composantes spectrales sont calculées à partir d'une expression de la forme :

$$5.1 \qquad F_\omega = \frac{\varepsilon_o}{2\pi} \frac{NV^2}{\ell^4} \frac{\Delta\ell}{\ell} E_\omega^2 \phi_\omega$$

$\phi(\omega)$ étant, dans le cas d'une énergie électromagnétique à répartition tridimensionnelle, définie par :

$$\phi(\omega) = G_{//}(\omega) H^2_{//}(\omega) - G_{\perp}(\omega) H^2_{\perp}(\omega)$$

Dans le cas d'une répartition bidimensionnelle dans le plan du substrat cette fonction devient :

$$\phi_{//}(\omega) = G_{//}(\omega) H^2_{//}(\omega)$$

La fonction $\phi(\omega)$ constitue le facteur réponse de la matière aux sollicitations du champ E_ω du rayonnement électromagnétique . L'évolution de F_ω avec ω reflète la distribution spectrale de ce champ d'une part, le spectre de la sensibilité de l'ensemble de la couche et de son substrat d'autre part . $\phi(\omega)$ tient compte, en effet de la réaction du dépôt par les termes $H_{//}(\omega)$ et $H_{\perp}(\omega)$ et de l'influence du substrat sur cette réaction par ceux $G_{//}(\omega)$ et $G_{\perp}(\omega)$. C'est donc plus particulièrement l'évolution de $\phi(\omega)$ que nous étudierons ici. Nous faisons cette étude dans le cas d'un dépôt d'argent sur du carbone, mais des conclusions analogues pourraient apparaître, tout au moins, dans le cas de dépôts de métaux nobles sur substrat amorphe.

Le tracé de cette fonction nécessite la connaissance de la permittivité ε_g de l'argent en couche granulaire et de celle ε_s du carbone dans un film d'épaisseur de quelques centaines d'Angströms. Dans l'infrarouge et le visible l'inverse du temps de relaxation τ des électrons de conduction est supérieur ou de l'ordre de grandeur de la fréquence des ondes électromagnétiques. Nous devons de plus tenir compte de la limitation du libre parcours moyen de ces électrons par les dimensions des grains et du film.

Pour l'argent dans l'infrarouge lointain, nous avons par un calcul analogue à celui des BENNET /120/ cherché les valeurs convenables de ε_g , en substituant τ_g à τ_∞ /118/. Dans le proche infrarouge et dans le visible, nous ne pouvons négliger l'influence des coeurs ioniques et du champ périodique du réseau sur le mouvement de ces électrons. Nous avons donc, en introduisant des termes correctifs /118/ et /106/, déduit les valeurs de ε_g de celles ε_∞, trouvées par SCHOPPER /121/, /122/, /123/ et d'autres expérimentateurs /124/, /125/, /126/ pour le métal massif. Enfin dans l'ultraviolet, ω^2 étant très grand devant τ^{-2}, nous avons utilisé les résultats de S.ROBIN /127/ en assez bon accord avec ceux de EHRENREICH & PHILIPP /128/.

En ce qui concerne la permittivité ε_s du substrat, les valeurs de ε_s étant très grandes devant l'unité, dans l'infrarouge lointain, $Re(A)$ et $|A|^2$ ne peuvent différer sensiblement de 1. Dans le proche infrarouge, nous avons utilisé les données expérimentales de C.LEVY-

MANHEIM et J. MEHRING /129/ . Dans l'ultraviolet, nous avons calculé A, à partir des résultats de TAFT & PHILIPP /130/, ω^2 étant alors très supérieur à $1/\tau^2$.

La représentation spectrale des parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'argent est donnée sur les figures III.4.1 et III.4.2 pour l'infrarouge et le visible et sur celle III.5 pour le restant du spectre . Les parties réelle et imaginaire de la permittivité du carbone sont données sur la figure III.6 pour l'infrarouge et sur celle III.7 pour la suite du spectre.

A partir de ces données, nous avons calculé successivement les valeurs de $|H_{//}|^2$ et $|H_{\perp}|^2$ pour des grains d'argent de différents diamètres et des facteurs $f^*_{//}$ respectivement égaux à 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} et 10^{-1}. Nous avons ensuite procédé aux calculs des fonctions Re(A) et $|A|^2$. Ces quatre fonctions nous ont fourni les valeurs de ϕ puis de $\omega^3\phi$ directement proportionnelles à F_o.

De l'évolution de cette dernière fonction, nous pouvons ainsi déduire la contribution, qu'apportent à F_o , les différentes parties du spectre . C'est cette analyse spectrale que nous entreprenons ci-après.

A.- SPECTRE INFRAROUGE ET VISIBLE

Dans l'infrarouge $H_{//}$ est très grand devant $H_{\perp}$ puisque dans le cas de grains en forme d'ellipsoïdes aplatis suivant leur axe de révolution normale au support, on a $f^2_{//} << f^2_{\perp}$. D'autre part, dans cette partie du spectre, ε_s est grand ; $Re(A) = (|\varepsilon_s|^2 - 1)/|\varepsilon_s + 1|^2$ et $|A|^2 = |\varepsilon_s - 1|^2/|\varepsilon_s + 1|^2$ sont voisins de l'unité et $G_{//}$ et $G_{\perp}$ différent peu respectivement de $2(1-\beta)$ et $2(1+\beta)$. β se situant généralement entre 0,8 et 0,9 , $G_{//}$ et $G_{\perp}$ sont très petits devant $|H_{//}|^2$ et la fonction $\phi(\omega)$ est sensiblement égale à $G_{//}(\omega)\ |H_{//}(\omega)|^2$. C'est donc l'évolution de $|H_{//}(\omega)|^2$ dans cette partie du spectre qui nous intéresse ici (Figures III.8 et III.9).

FIGURE III.4.1

Partie réelle de la permittivité de couches très minces d'argent dans les parties visible et infrarouge du spectre.

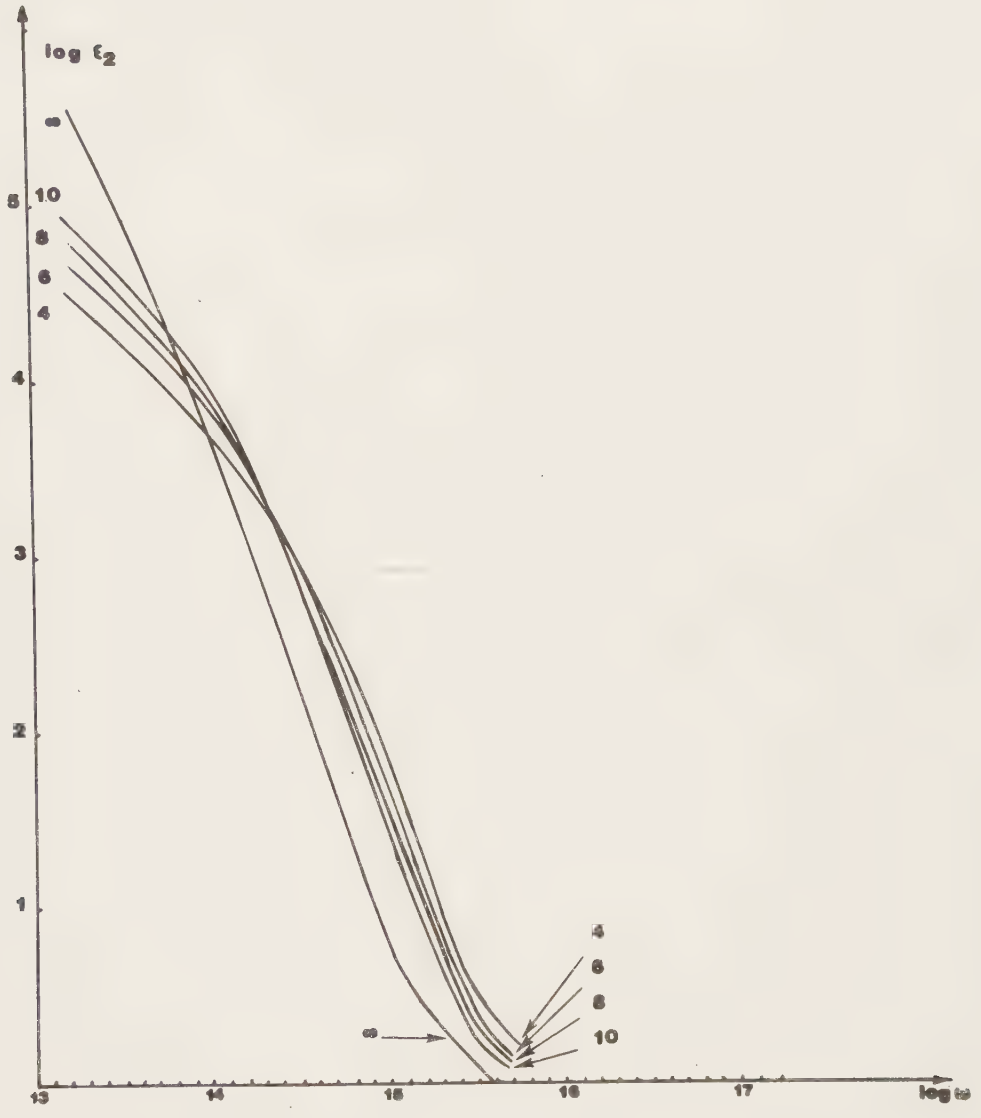


FIGURE III.4.2

Partie imaginaire de la permittivité de couches très minces d'argent dans les parties visible et infrarouge du spectre.

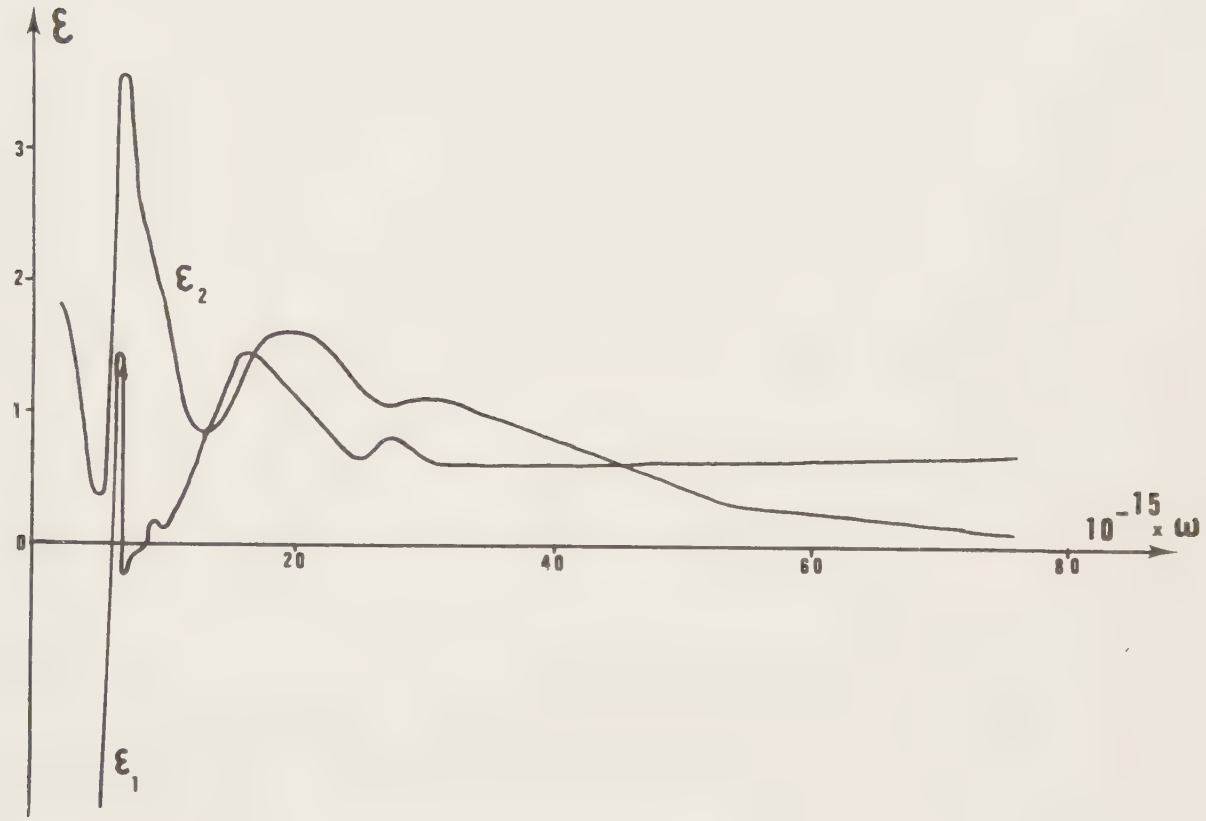


FIGURE III.5

Représentation en fonction de la fréquence angulaire des parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'argent en couche continue d'après S. ROBIN (Méthode de TOUSEY) /127/.

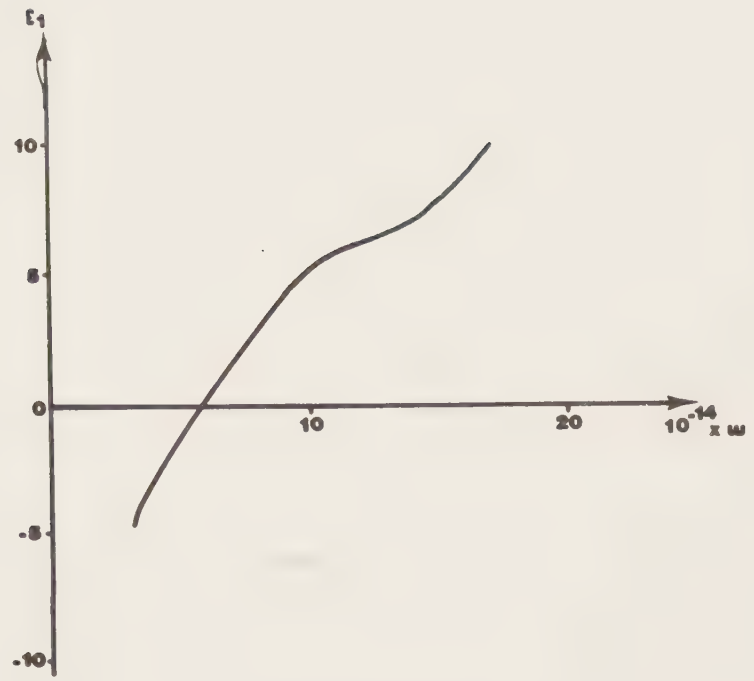


FIGURE III.6.1

Partie réelle de la permittivité d'un film de carbone dans le proche infrarouge /129/

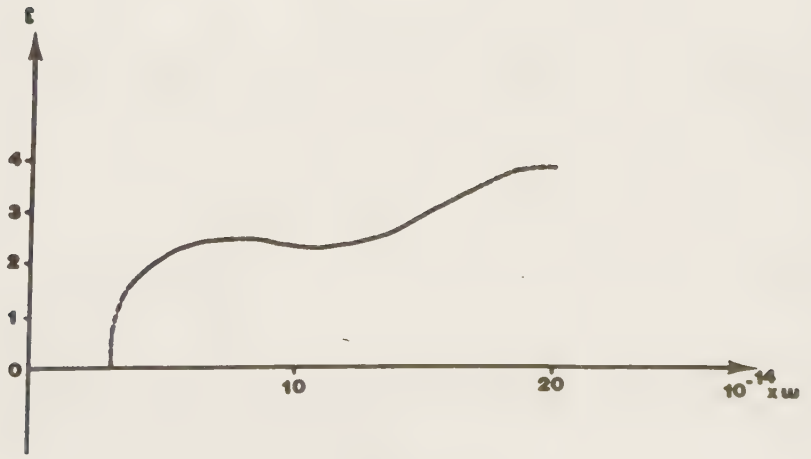


FIGURE III.6.2

Partie imaginaire de la permittivité d'un film de carbone dans le proche infrarouge /I29/

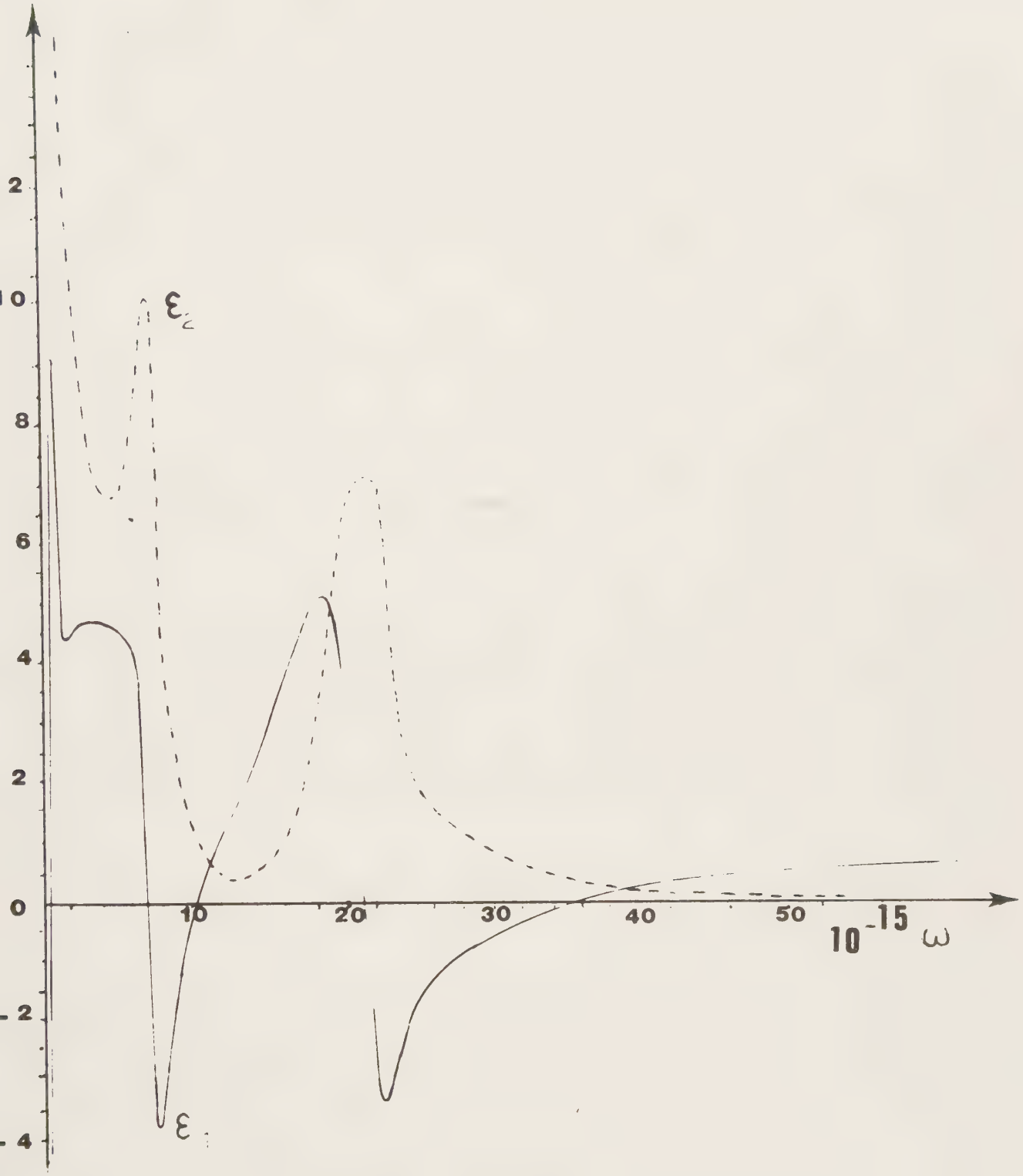


FIGURE III.7

Partie réelle et imaginaire de la permittivité du carbone en fonction de la fréquence circulaire ω exprimée en radians par seconde /130/.

Cette fonction dépend, d'une part, par le paramètre f^*, de la forme des grains, de leur densité et de leur distance, d'autre part, de leurs dimensions qui modifient fortement les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal déposé. Comme on l'a vu précédemment, les valeurs de ces dernières diffèrent grandement de celles dans le métal massif et varient sensiblement avec les dimensions des cristallites qui limitent le libre parcours moyen (l.p.m.) des électrons de conduction . La présence du paramètre f^* dans l'expression :

$$5.2 \qquad |H|^2 = \left| \frac{1}{\varepsilon_g - 1} + f^* \right|^{-2} = \left\{ \left\{ \frac{\varepsilon_{1g} - 1}{|\varepsilon_g - 1|^2} + f^* \right\}^2 + \frac{\varepsilon_{2g}^2}{|\varepsilon_g - 1|^4} \right\}^{-1}$$

nous assure déjà de la prise en compte de "l'effet de structure". Le temps de relaxation τ_g des électrons dans le grain nous permettra, d'autre part, de tenir compte de "l'effet dimensionnel" sur ce l.p.m..

Loin des transitions interbandes, nous pouvons écrire la constante diélectrique sous la forme $\varepsilon_g - 1 = (\varepsilon_g - 1)_c + (\varepsilon_g - 1)_e$; $(\varepsilon_g - 1)_e$ représente la contribution des électrons libres tandis que $(\varepsilon_g - 1)_c$ traduit l'influence sur ces électrons des coeurs ioniques et du champ périodique du réseau . Cette dernière étant constante et peu importante devant la précédente dans l'infrarouge, nous écrirons finalement:

$$5.3 \qquad \varepsilon_g - 1 = \varepsilon_{1g} - 1 - i\varepsilon_{2g} \simeq -\omega_p^2 \, (\omega^2 + \tau_g^{-2})^{-1} \, (1 + \frac{i}{\omega \tau_g})$$

$\frac{1}{2\pi}\omega_p = \frac{1}{2\pi}(N^* e^2 / \varepsilon_o m^*)^{1/2}$ est la fréquence de plasma des électrons de conduction. τ_g s'exprime en fonction du temps de relaxation dans le métal massif par la formule de CARLAN :

$$5.4 \qquad \tau_g = 2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{-1/3} h^{-1} \, e^2 \, N^{*2/3} \, \rho_\infty^T \, \ell_{eff} \, \tau_\infty$$

ℓ_{eff} est le l.p.m. effectif dans le grain . $N^* = n_{eff} \sqrt{\frac{\bar{\omega}}{M}}$, n_{eff} étant le nombre d'électrons de conduction par atome, $\bar{\omega}$ la masse volumique, M la masse

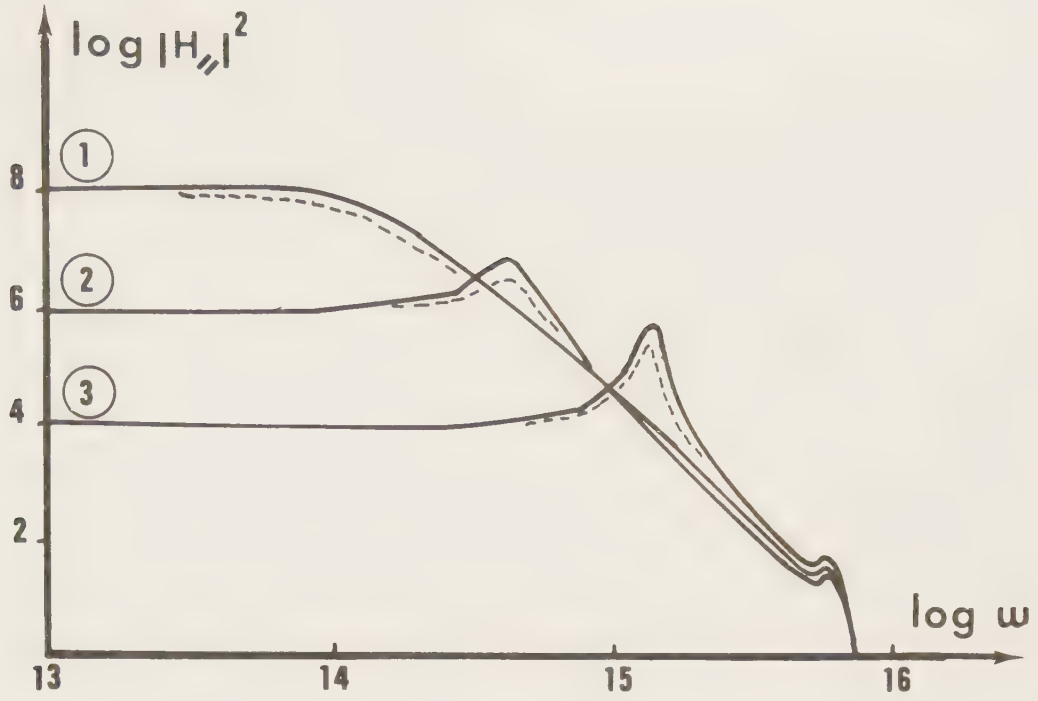


FIGURE III.8

Représentation dans le visible et l'infrarouge de log $|H_{//}|^2$ en fonction de log ω pour trois valeurs de $f^*_{//}$ et deux valeurs de $a_{//}$. Les courbes en traits continus correspondent à $a_{//}$ = 8 nm et celles en traits discontinus à $a_{//}$ = 6 nm. Les courbes 1, 2, 3 correspondent respectivement à $f^*_{//} = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$.

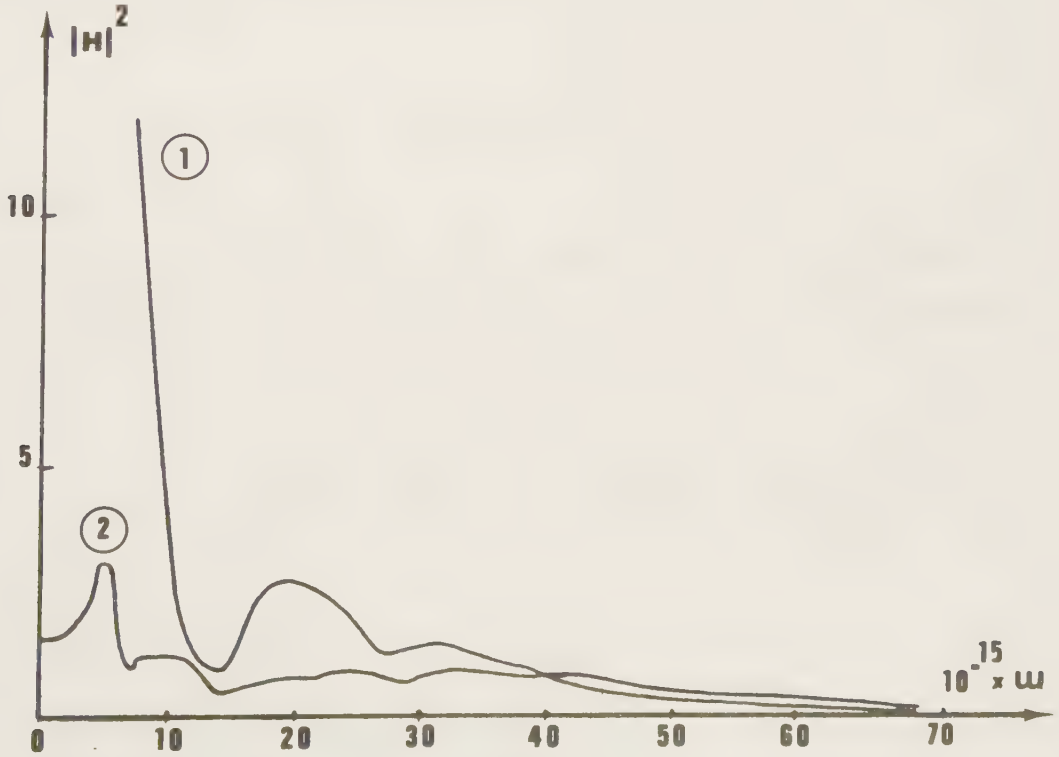


FIGURE III.9

Représentation de $|H_{//}|^2$ et $|H_{\perp}|^2$ en fonction de ω.

Les courbes représentatives de ces fonctions portent respectivement les numéros I et 2.

atomique et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

De l'équation 5.3 nous déduisons :

$$\frac{\varepsilon_{1g} - 1}{\left|\varepsilon_g - 1\right|^2} = -\frac{\omega^2}{\omega_p^2} \qquad \text{et} \qquad \frac{\varepsilon_{2g}}{\left|\varepsilon_g - 1\right|^2} = \frac{\omega}{\omega_p^2 \tau_g}$$

ce qui porté dans l'équation 5.2 donne :

$$5.5 \qquad \left|H_{//}\right|^{-2} = \left(-\frac{\omega^2}{\omega_p^2} + f^*_{//}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_p^4 \tau_g^2}$$

En posant $x = \frac{\omega}{\omega_p}$ et $g = (\omega_p \tau_g)^{-2}$, on obtient :

$$5.6 \qquad \left|H_{//}\right|^{-2} = \left(f^*_{//} - x^2\right)^2 + g\,x^2$$

fonction dont la dérivée $\frac{d}{dx}\left|H_{//}\right|^{-2} = 4x(x^2 - f^*_{//} + \frac{g}{2})$ s'annule pour :

$$5.7 \qquad x_R = \left(f^*_{//} - \frac{g}{2}\right)^{1/2} = \left(f^*_{//} - \frac{(\omega_p \tau_g)^{-2}}{2}\right)^{1/2}$$

avec des valeurs devenant positives . Pour $x = x_R$, $\left|H_{//}\right|^{-2}$ passe donc par un minimum, donnant une résonance pour $\left|H_{//}\right|^2$. A cette résonance, on a alors :

$$5.8 \qquad \left|H_{//}\right|^2_R = \left(g\left(f^*_{//} - \frac{g}{4}\right)\right)^{-1} = (\omega_p \tau_g)^{-2}\left(f^*_{//} - \frac{1}{4}\,\frac{1}{\omega_p^2 \tau_g^2}\right)^{-1}$$

quel que soit $f^*_{//} > \frac{g}{2}$.

On obtient ainsi pour $a_{//} = 4, 6, 8, 10$ nm et $f^*_{//} = 10^{-4}$, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} le tableau III.1 avec $\omega_R = \omega_p\, x_R$.

		$a_{//}$ = 4 nm	$\tau_g = 2{,}87\ 10^{-15}$ s	
$f^*_{//}$	$3{,}2.10^{-4}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
ω_R	$6{,}9.10^{11}$	$3{,}60.10^{12}$	$1{,}356.10^{15}$	$4{,}355.10^{15}$
$\lvert H_{//}\rvert^2_R$	$0{,}98.10^{7}$	$0{,}186.10^{7}$	$1{,}59.10^{5}$	$1{,}58.10^{4}$

		$a_{//}$ = 6 nm	$\tau_g = 4{,}305.10^{-15}$ s	
$f^*_{//}$	$1{,}5.10^{-4}$	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
ω_R	$3{,}9.10^{13}$	$4{,}04.10^{14}$	$1{,}369.10^{15}$	$4{,}356.10^{15}$
$\lvert H_{//}\rvert^2_R$	$0{,}446.10^{8}$	$0{,}379.10^{7}$	$3{,}55.10^{5}$	$3{,}52.10^{4}$

		$a_{//}$ = 8 nm	$\tau_g = 5{,}74.10^{-15}$ s	
$f^*_{//}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
ω_R	$6{,}19.10^{13}$	$4{,}18.10^{14}$	$1{,}373.10^{15}$	$4{,}357.10^{15}$
$\lvert H_{//}\rvert^2_R$	$1{,}04.10^{8}$	$0{,}652.10^{7}$	$6{,}29.10^{5}$	$6{,}26.10^{4}$

		$a_{//}$ = 10 nm	$\tau_g = 7{,}175.10^{-15}$ s	
$f^*_{//}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
ω_R	$9{,}64.10^{13}$	$4{,}25.10^{14}$	$4{,}235.10^{15}$	$4{,}358.10^{15}$
$\lvert H_{//}\rvert^2_R$	$1{,}314.10^{8}$	$1{,}004.10^{7}$	$9{,}61.10^{5}$	$9{,}78.10^{4}$

TABLEAU III.1

Fréquence de résonance et valeur à cette résonance de la fonction $|H_{//}|^2$ pour différentes valeurs de $f^*_{//}$ et de $a_{//}$

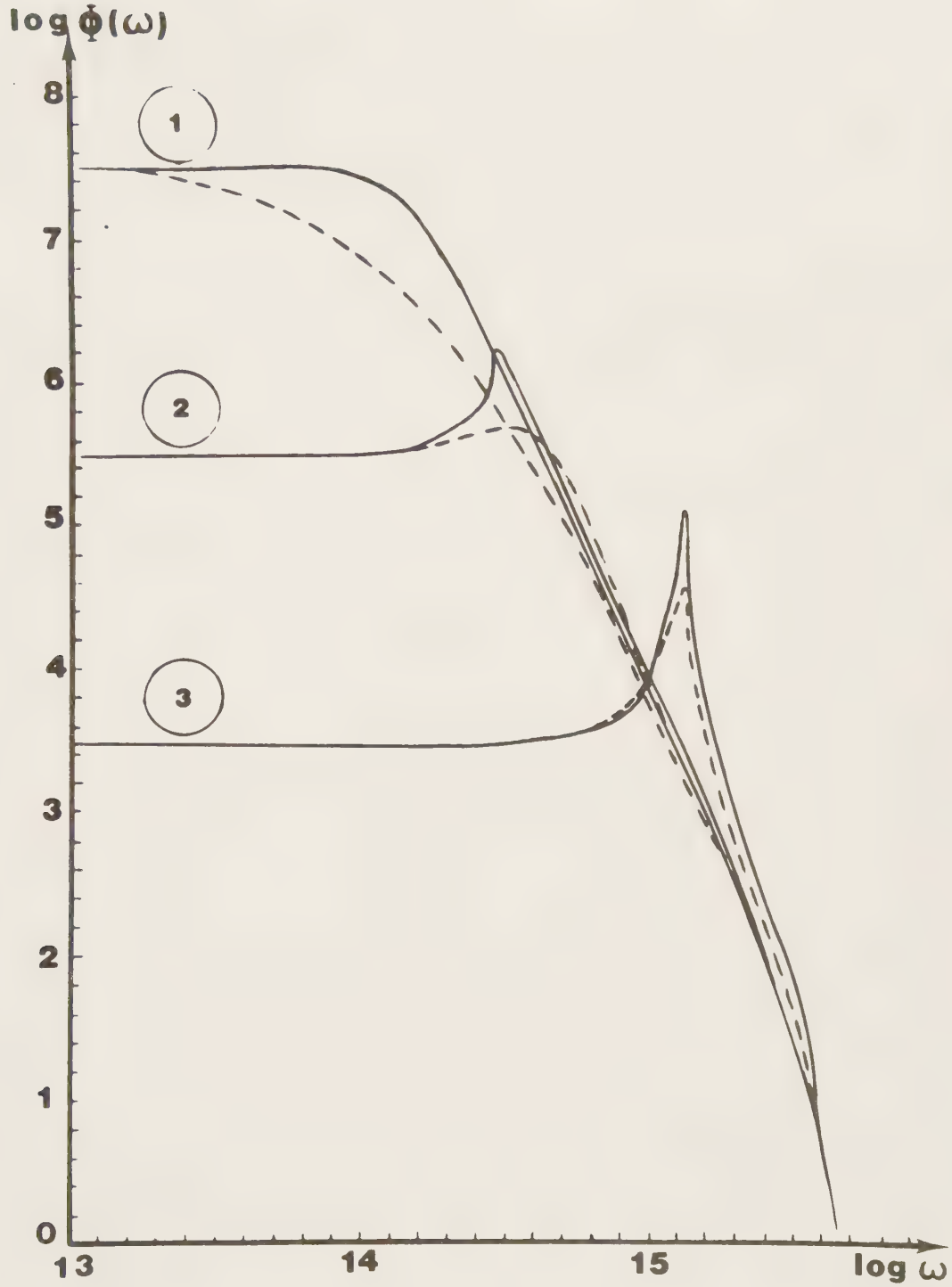


FIGURE III.10

Représentation dans l'infrarouge et le visible de log $\phi(\omega)$ en fonction de log ω pour trois valeurs de $f^*_{//}$ et deux valeurs de $a_{//}$. Les courbes en traits continus correspondent à $a_{//}$ = 8 nm et celles en traits discontinus à $a_{//}$ = 6 nm . Les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement à $f^*_{//} = 10^{-4}$, 10^{-3} , et 10^{-2}.

A partir des courbes III.4.1 et III.4.2, nous avons calculé les valeurs de $|H_{//}|^2$ représentées sur la figure III.8 pour $f^*_{//} = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ et $a_{//} = 8$ et 6 nm. Nous voyons que l'accord entre les valeurs de ω_R et $|H_{//}|^2_R$ du tableau III.1 et celles déduites des courbes III.4.1 et III.4.2 est très satisfaisant.

Il n'en est pas de même pour $f^*_{//} = 10^{-1}$, valeur pour laquelle ω_R se situe dans le visible où, comme nous l'avons dit, les valeurs prévues par la théorie de DRUDE doivent être corrigées par le terme $(\varepsilon_g - 1)_c$.

En effet, dans le proche infrarouge on doit utiliser les relations suivantes :

5.9 $$\varepsilon_g = \varepsilon_{1g} - i\varepsilon_{2g}$$

où :
$$\varepsilon_{1g} = \varepsilon_{1\infty}(\omega) - \omega_p^2 \left\{ \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_g^2}} - \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_\infty^2}} \right\}$$

$$\varepsilon_{2g} = \varepsilon_{2g}(\omega) - \omega_p^2 \left\{ \frac{1}{\tau_g \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_g^2}\right)} - \frac{1}{\tau_\infty \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau_\infty^2}\right)} \right\}$$

Dans le visible à proximité des transitions interbandes lorsque ω^2 devient grand par rapport à $\tau_g^{-2} > \tau_\infty^{-2}$ on obtient les expressions suivantes :

5.10 $$\varepsilon_{1g} \simeq \varepsilon_{1\infty}$$

$$\varepsilon_{2g} \simeq \varepsilon_{2\infty} \frac{\tau_\infty}{\tau_g}$$

La nécessité de ces corrections s'impose davantage dans le cas de l'argent où la contribution des électrons liés est sensiblement l'opposée de

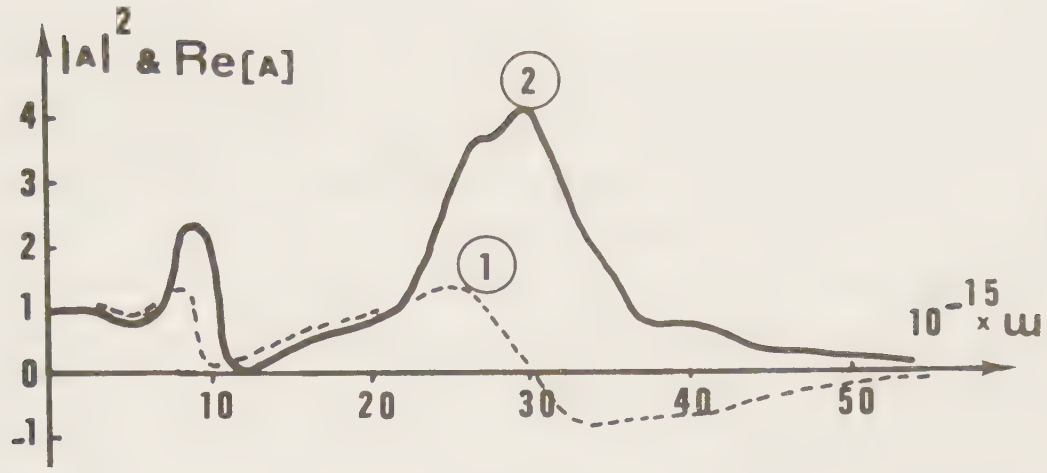


FIGURE III.11

Représentation de Re(A) et $|A|^2$ en fonction de la fréquence circulaire ω. 1 et 2 numérotent respectivement Re(A) et $|A|^2$.

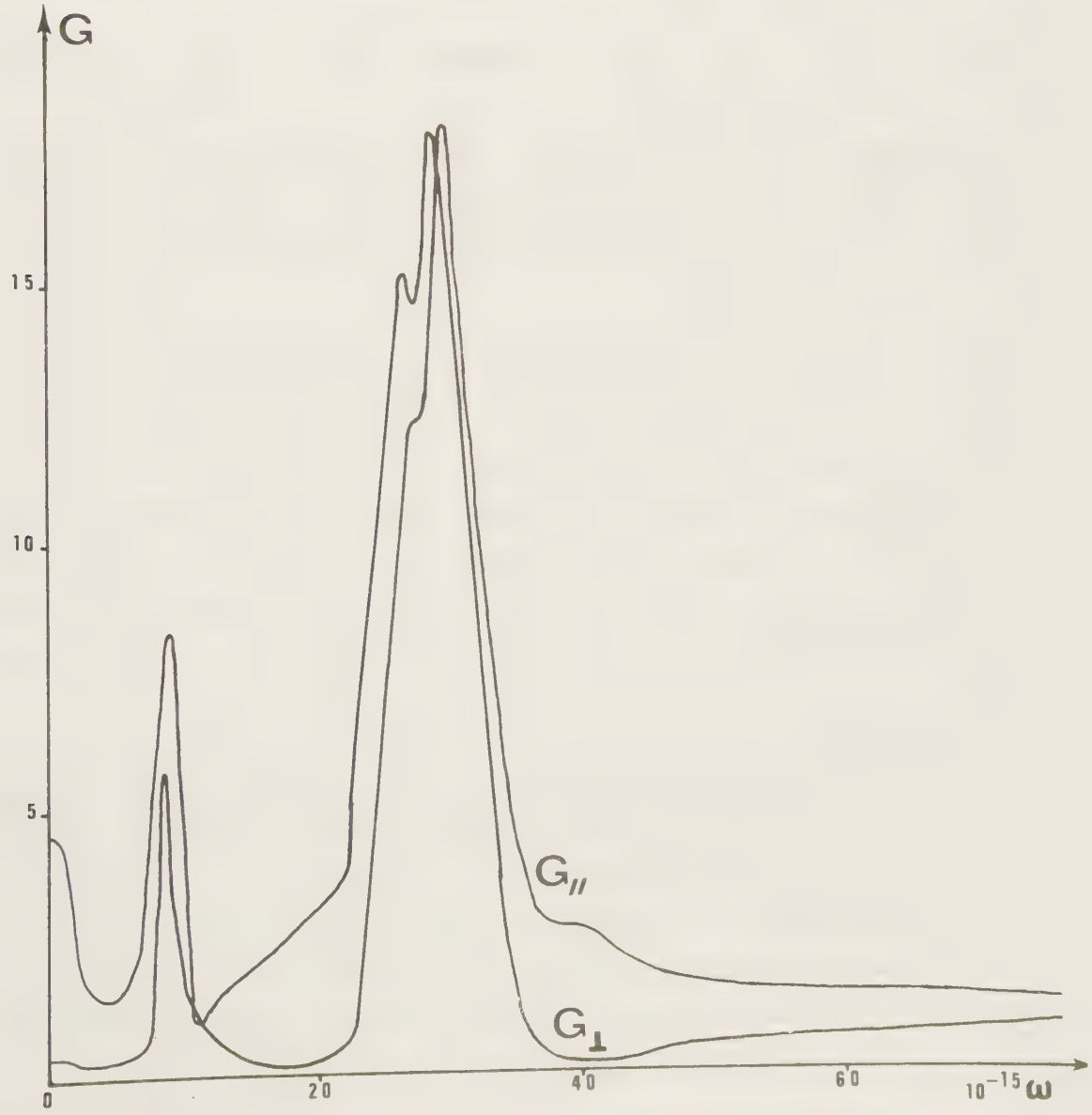


FIGURE III.12

Représentation de $G_{//}$ et $G_{|}$ en fonction de la fréquence circulaire ω.

celle des électrons libres pour 3,67 eV*. On sait, en effet, que dans ce métal dans lequel l'électron 4d est faiblement lié, la différence des niveaux énergétiques des électrons 5s et 4d est très faible. Une résonance hybride à 3,8 eV résulte du couplage de ces électrons. Mais pour $f^*_{//} = 10^{-1}$, $|H_{//}|^2$ est trop faible pour donner des forces F_T et F_E suffisantes aux températures et aux éclairements que la couche peut supporter pendant plus d'une dizaine de secondes . Les pics liés à ces résonances de $|H_{//}|^2$ s'observent sur la figure III.13 dans la représentation de la fonction $\omega^3\phi(\omega)$ à laquelle F_o est directement proportionnelle . La pulsation ω intervenant par son cube dans l'expression de F_o, on comprend pourquoi ces pics sont d'autant plus élevés que l'on se déplace de l'infrarouge vers l'ultraviolet.

A une contraction d'ordonnées près , les courbes $\phi(\omega)$ se calquent sur celles de $|H_{//}|^2$ dans l'infrarouge et le visible, confirmant le rôle privilégié de cette fonction dans cette partie du spectre, où le substrat ne semble pas jouer un rôle important. Ceci ce conçoit aisément en examinant la figure III.11 représentant l'évolution de Re(A) et $|A|^2$ qui donne à $G_{//}$ et $G_\perp$ des valeurs sensiblement constantes dans ce domaine spectral.

B.- SPECTRE ULTRAVIOLET PROCHE ET LOINTAIN

Entre deux zones négatives de $\omega^3\phi(\omega)$ auxquelles correspondent des composantes spectrales tendant à retarder la coalescence, on observe sur la figure III.14 un maximum de faible amplitude consécutif à un premier relèvement des fonctions $|A|^2$ et Re(A) (Figure III.11) entraînant celui de $G_{//}$ et $G_\perp$ (Figure III.12) entre 9.10^{15} et 10^{16} rad/s.

Sur le premier pic de la fonction perte d'énergie du carbone /130/ aux environs de 7 eV, $\omega^3\phi$ devient très faible et même négatif lorsque l'on arrive à 7,8 eV sur le premier pic de $-I_m(\varepsilon^{-1})$ /127/ de l'argent massif . Au-delà de 11 eV l'élévation simultanée de Re(A), $|A|^2$ et $|H_{//}|^2$, augmente les composantes s'opposant à la coalescence. $G_\perp$ est alors nettement supérieur à $G_{//}$. Puis Re(A) change de signe et $G_{//}$ devient supérieur à $G_\perp$, rendant à $\omega^3\phi$ une valeur positive.

* D'après /128/

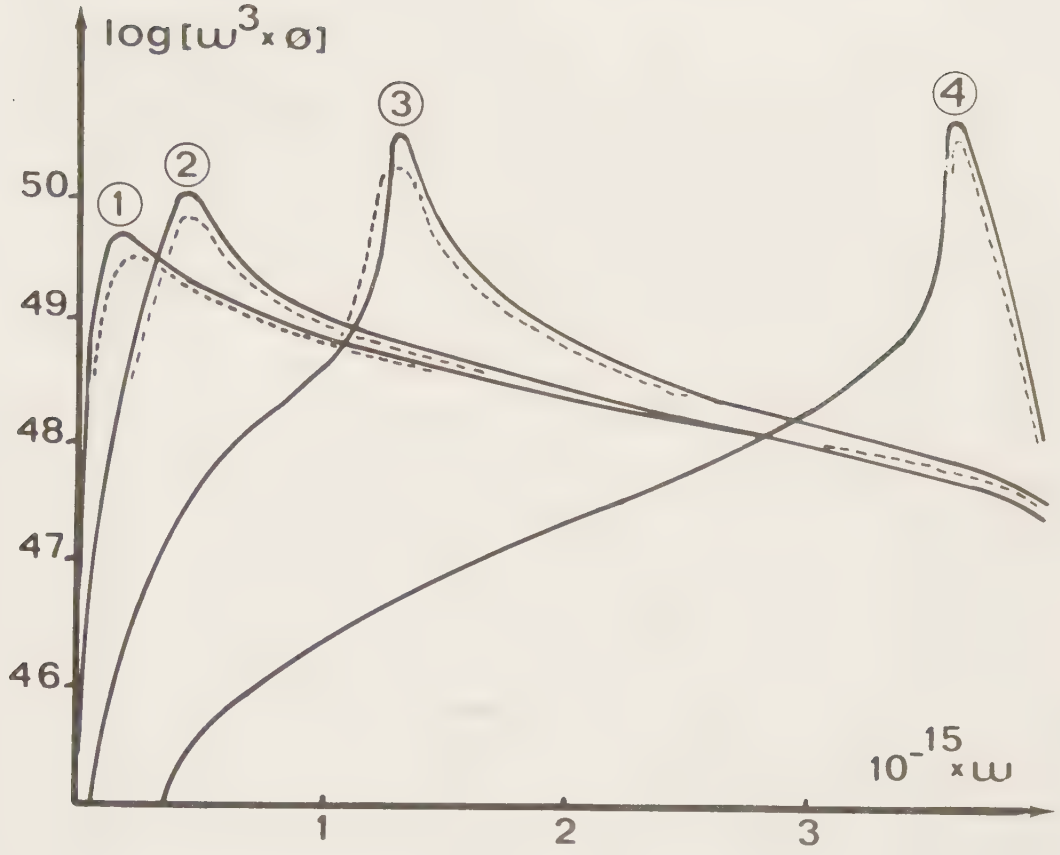


FIGURE III.13

Représentation de log $\omega^3\phi(\omega)$ en fonction de ω , dans l'infrarouge et le visible, pour deux valeurs de $a_{//}$ et quatre valeurs de $f^*_{//}$. Les courbes en traits discontinus correspondent à $a_{//}$ = 8 nm, celles en traits continus à $a_{//}$ = 6 nm. Les courbes 1,2,3,4 correspondent respectivement à $f^*_{//} = 10^{-4}$, 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1}.

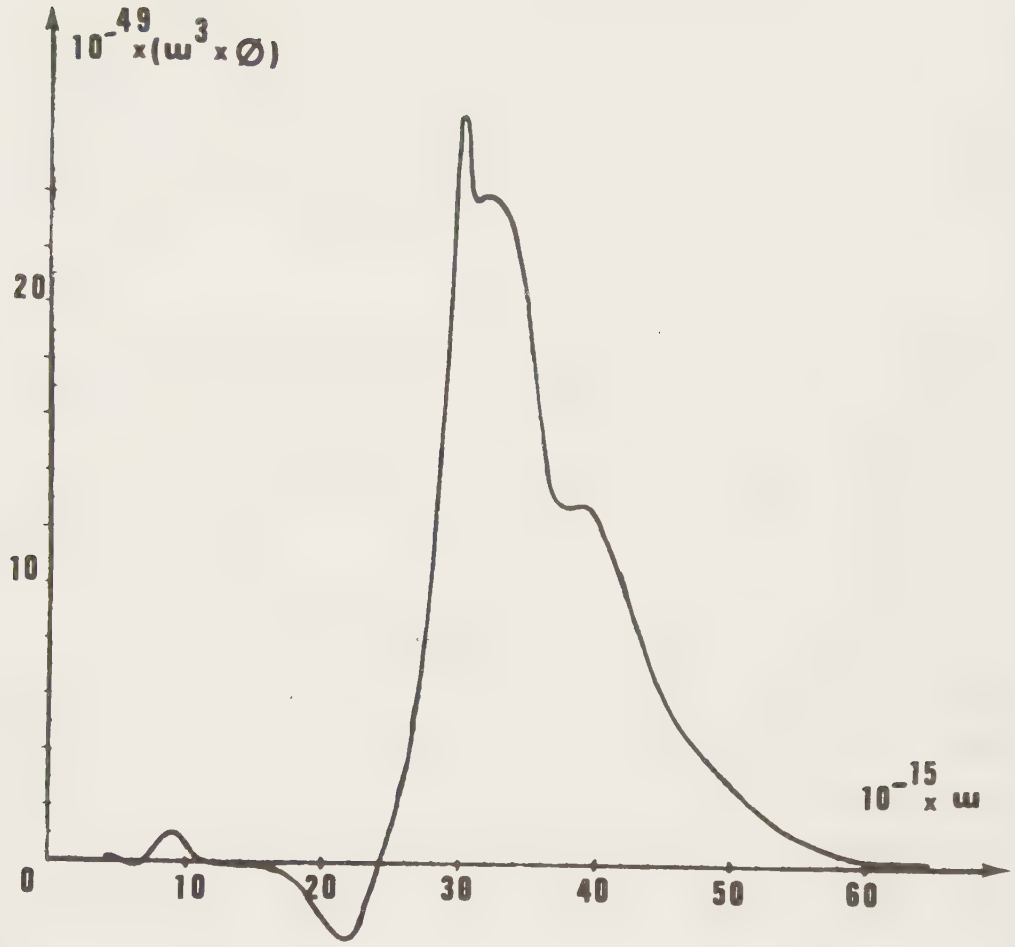


FIGURE III.14

Représentation de $\omega^3\phi(\omega)$ en fonction de ω dans l'ultraviolet

Pour $\omega = 3.10^{16}$ rad/s, c'est-à-dire au voisinage de 20 eV $|A|^2$ passe par un maximum très prononcé (Figure III.11) auquel correspond une très forte élévation de $\omega^3\phi$ (Figure III.14). $|H_{//}|^2$ ne s'élevant que très faiblement à cette fréquence (Figure III.9), on peut penser que c'est le substrat de carbone qui joue un rôle déterminant pour F_o. C'est en effet cette région qui apporte à F_o une contribution très largement prépondérante.

On peut remarquer en outre, qu'au-delà de 5 eV, des valeurs de $f^*_{//}$ supérieures à 10^{-2} sont négligeables devant $(\varepsilon_g - 1)^{-1}$. Il s'ensuit que $|H_{//}|^2$ est alors sensiblement égale à $|\varepsilon_g - 1|^2$ et que $\omega^3\phi(\omega)$ est peu affectée par une variation de $f^*_{//}$, ce que montre les figures III.8 et III.9 .

Enfin, comme le montrent les figures III.4.1 et III.4.2, les constantes optiques de l'argent ne varient plus sensiblement avec le diamètre des grains au-delà de $\omega = 6.10^{15}$ radians par seconde . Comme nous l'avons dit, ceci est dû au fait que, pour de telles fréquences angulaires, on a : $\omega^2 >> \tau_g^{-2}$. Une variation de $a_{//}$ ne peut donc pas modifier la courbe de la figure III.14.

C.- ESTIMATION DES COMPOSANTES SPECTRALES DANS LE DOMAINE D'EXCITATION DES ELECTRONS FORTEMENT LIES

Le quantum de 50 eV qu'atteignent les données de S. ROBIN représente une limite au-delà de laquelle les dimensions des grains ne sont plus suffisamment petites devant la longueur d'onde pour pouvoir considérer une polarisation du grain dans son ensemble.

On peut cependant pour des agrégats atomiques, atteignant la taille critique de stabilité, étudier le comportement de la force exprimée. Pour cela, nous négligerons le facteur de phase du champ excitateur . Nous ne pouvons ainsi que surestimer la force calculée . Or nous ne voulons là, que montrer le peu d'importance de la contribution du spectre de fréquences supérieures. Pour les électrons libres, on pourra exprimer la permittivité par la formule de ZENER :

5.11 $$\varepsilon - 1 = - \omega_p^2 / \omega^2$$

Pour les électrons liés, nous considèrerons que leur déplacement ξ est essentiellement amorti par diffusion /131/ . La puissance rayonnée dans 4π steradians étant /131/ :

5.12 $$F_R \dot{\xi} = \mathscr{P}_R = - \frac{e^2 (\ddot{\xi})^2}{6\pi\varepsilon_o c^3} = - \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o c^3} \left[\frac{d}{dt} (\dot{\xi}\ddot{\xi}) - \dot{\xi}\dddot{\xi} \right]$$

il en résulte* une force de réaction $F_R = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o c^3} \dddot{\xi}$

Pour un champ excitant $E = E_m \exp j(\omega t - 2\pi x/\lambda)$, les électrons d'une sous-couche q , auront un mouvement régi par l'équation /131/ :

5.13 $$\ddot{\xi} - \frac{e^2/m}{6\pi\varepsilon_o c^3} \dddot{\xi} + \omega_q^2 \xi = \frac{e}{m} E_{eff}$$

$\hbar\omega_q$ étant le potentiel d'ionisation des n_q électrons de la sous-couche q.
En posant :

5.14 $$\alpha = \frac{e^2/m}{6\pi\varepsilon_o c^3} = 6{,}3.10^{-24} \text{ s} \quad \text{et} \quad N_q = \frac{\overline{\omega}}{M} n_q$$

on aura alors, en tenant compte du champ dépolarisant $\frac{P}{3\varepsilon_o}$

5.15 $$\left[(\omega_q^2 - \omega^2) - j\alpha\omega^3 \right] P = \frac{N_q e^2}{m} \left(E - \frac{P}{3\varepsilon_o} \right)$$

---

* Par intégration par rapport au temps sur une période, on obtient:

$$\int_o^T (\ddot{\xi})^2 \, dt = \left| \dot{\xi}\ddot{\xi} \right|_o^T - \int_o^T \dot{\xi}\dddot{\xi} \, dt \quad \text{avec} \quad \left| \dot{\xi}\ddot{\xi} \right|_o^T = 0$$

Pour les fréquences considérées, $N_q e^2/3\varepsilon_o m$ étant négligeable devant ω_q^2 , la permittivité relative $\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_o E$, pour des atomes contenant Q sous-couches, sera donnée par :

5.16 $$(\varepsilon-1)_{\omega_q} - \Delta\omega = \frac{\bar{\omega}}{\varepsilon_o} \frac{\mathcal{N}}{M} \frac{e^2}{m} \left\{ \sum_{i=q+1}^{Q} \frac{n_i}{\omega_i^2} + \frac{n_q}{(\omega_q^2 - \omega^2) + j\alpha\omega^3} - \frac{1}{\omega^2} \left[Z - \sum_{i=q}^{Q} n_i \right] \right\}$$

Pour les fréquences de résonance ω_q , ε devient grand . Les fonctions A et H tendent alors respectivement vers 1 et $1/f^*$. On a alors :

$$\phi \simeq 2 \left\{ (1-\beta) f^*_{//}{}^{-2} - (1+\beta) f^*_{\perp}{}^{-2} \right\}$$

ϕ est alors finie . La largeur de ces pics étant très faible, et par conséquent tout à fait négligeable devant l'étendue du domaine d'intégration, nous pouvons négliger leur contribution.

Pour $\omega \neq \omega_q$, $\varepsilon - 1$ diffère peu de :

$$\varepsilon - 1 = -\frac{\mathcal{N}}{\varepsilon_o} \frac{\bar{\omega}}{M} \frac{e^2}{m} \left(Z - \sum_{i=q}^{Q} \right) \frac{1}{\omega^2}$$

En affectant comme précédemment des indices g et s les valeurs caractérisant respectivement le métal déposé et son substrat, on trouve alors* :

- pour les électrons libres

$$\omega^3 \phi \simeq -2\beta(\varepsilon_s - 1)(\varepsilon_g - 1)^2 = 2\beta\, \omega_{p_s}^2\, \omega_{p_g}^4\, \omega^{-3}$$

---

* On a alors :

$$A = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 1} \simeq \frac{\varepsilon_s - 1}{2} \quad , \quad G_{//} \simeq 1 - \beta(\varepsilon_s - 1) \quad , \quad G_{\perp} \simeq 1 + \beta(\varepsilon_s - 1) \; ; \; |H_{//}|^2 = |H_{\perp}|^2 \simeq |\varepsilon_g - 1|^2$$

$$\phi = G_{//} |H_{//}|^2 - G_{\perp} |H_{\perp}|^2 = -2\beta(\varepsilon_s - 1)|\varepsilon_g - 1|^2$$

- et pour les électrons liés :

$$\omega^3\phi \simeq -2\beta(\varepsilon_s-1)(\varepsilon_g-1)^2 \simeq \left(\frac{N e^2}{\varepsilon_o m}\right)^3 \left(\frac{\bar{\omega}_s}{M_s}\right)\left(\frac{\bar{\omega}_g}{M_g}\right)^2 (Z - z_q)_s (Z - z_q)_g^2 \omega^{-3}$$

En posant :

$$z_q = \sum_{i=q}^{Q} n_i$$

L'expression de cette force est donc très rapidement convergente au-delà de 50 eV, puisque $\omega^3\phi$ décroit comme ω^{-3}.

III.6. DOMAINE D'ACTION DES FORCES CALCULEES

Ce calcul n'est applicable que pour des grains dont les dimensions et les distances restent suffisamment grandes devant les plus courtes longueurs d'onde du spectre ultraviolet. Ce n'est que sous cette condition que l'on peut considérer que le champ électromagnétique est sensiblement le même dans un grain et entre ce dernier et ses plus proches voisins.

De plus, pour des grains de dimensions suffisantes mais trop rapprochés, c'est-à-dire pour des distances inférieures à une dizaine d'Angströms, il est peu concevable de considérer un moment dipolaire résultant au centre de chaque grain. L'interaction des faces en regard devient, en effet, prépondérante . Mais, de toute manière, les grains perdent alors rapidement leur individualité, sous l'effet de la diffusion atomique superficielle et c'est un tout autre problème qui doit être envisagé.

La limitation inférieure que nous imposons à la taille des grains ne constitue pas, non plus, une grande restriction car, dans des conditions normales de sursaturation, des grains de moins de cent atomes constituent des germes instables et leur désagrégation est plus probable que leur migration.

Dans le cas de sursaturation importante où des germes plus petits pourraient être stables, des forces à plus court rayon d'action calculées par CREBASSA /132/, seraient alors tout à fait aptes à prendre le relais de celles calculées ici, jusqu'à l'union des deux grains coalescents . Le modèle de cet auteur représentant les grains par des puits carrés dans lesquels les niveaux énergétiques des électrons varient avec la distance intergrain, paraît alors mieux adapté.

III.7. ORDRE DE GRANDEUR DE CES FORCES

Pour trouver cet ordre de grandeur, nous avons effectué, sur des agrandissements photographiques d'une micrographie, une étude statistique conduisant à la détermination des paramètres définissant la structure du dépôt . Nous avons ainsi compté le nombre $\bar{n}$ de grains par unité de surface, leur diamètre moyen $\bar{a}_{//}$. Une microbalance à quartz a fourni d'autre part l'épaisseur $\bar{d}$ du dépôt par unité de surface du substrat . On a alors dans le modèle du grain ellipsoïdal :

$$\frac{\pi}{6}\ \bar{a}_{//}^{\,2}\ \bar{a}_{\perp} = \bar{V} = \frac{\bar{d}}{\bar{n}}$$

On en déduit successivement les valeurs moyennes de $\bar{a}_{\perp}$, $\bar{\gamma} = \bar{a}_{//} / \bar{a}_{\perp}$, $\bar{q} = (\bar{\gamma}^{\,2} - 1)$, $\bar{f}_{//}$ et $\bar{f}_{\perp}$.

Nous avons alors envisagé quatre valeurs de :

$$f^{*}_{//} = \bar{f}_{//} - \frac{\bar{d}}{2\ell} \qquad \text{et} \qquad f^{*}_{\perp} = \bar{f}_{\perp} + \frac{\bar{d}}{\ell}$$

correspondant chacune à une valeur donnée de ℓ. Nous avons ensuite cherché si de telles valeurs de ℓ pouvaient être effectivement trouvées localement sur la couche . Dans les régions où ces valeurs de ℓ étaient mesurées,nous notions les valeurs moyennes $a_{//}$ et $\Delta\ell/\ell$ ainsi que le nombre N de plus proches voisins entourant un grain . Ces grandeurs locales permettent alors de trouver un ordre de grandeur des valeurs que les forces exprimées peuvent atteindre localement. Nous verrons que les forces F_T et F_E n'ont d'importance que dans des zones dites d'activité dans lesquelles $f^{*}_{//}$ est inférieur

à 10^{-3} . Par contre F_o , nettement plus importante, ne varie pas sensiblement entre ces zones d'activité et le restant de la couche. (Ces zones se déplacent évidemment au fur et à mesure de la coalescence). Les résultats sont résumés dans le tableau III.2 où les couches utilisées sont référenciées par les lettres A, B, C, D . F_o a été obtenue par intégration graphique à partir d'un réseau de courbes représentant $\omega^3\phi$ en fonction de ω pour les cinq valeurs de $f^*_{//}$ mentionnées dans le tableau III.2 et quatre valeurs de β comprises entre 0,850 et 0,950.

L'influence d'une variation de $a_{//}$ sur la polarisabilité des grains dans l'ultraviolet n'étant pas perceptible, nous n'avons pas tenu compte de ce paramètre pour le calcul de F_o . F_T a été calculée pour une température de 600 °K par la formule 2.10 , cette approximation est ici tout à fait légitime car, comme le montre les courbes III.8 et III.10, $|H_{//}|^2$ et ϕ sont constantes dans le domaine spectral où $\omega^3\left\{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\right\}^{-1}$ conserve des valeurs non négligeables à cette température . En effet, la fonction $x^3(e^x - 1)$ est réduite au 1/100 de sa valeur pour $x = \hbar\omega/kT \simeq 15$. Or $x = 0{,}76.38.10^{-11}.\omega/T$ donne pour $x = 15$ et $T = 600°K$, $\omega = 1{,}18.10^{15}$.

Pour le calcul de F_E , la connaissance des composantes spectrales de $\mathscr{E}$ est nécessaire . Ayant au cours de nos expériences, mesuré dans l'infrarouge un éclairement minimum $\mathscr{E} = 13000\ W/m^2$ avec un bolomètre, dont la face réceptrice est de l'aluminium noirci par oxydation anodique, nous avons recherché la répartition spectrale de cet éclairement . Pour cela, nous avons calculé les composantes du spectre d'émission de la lampe à filament de tungstène porté à 2800 °K en utilisant les émissivités de J.C. DEVOS /133/ . En tenant compte du spectre d'absorption de l'aluminium anodisé qui, en dehors de son pic à $\lambda = 3\mu$ absorbe essentiellement les radiations de longueur d'onde supérieure à 7μ, nous avons représenté le spectre de l'énergie absorbée pour une étendue U du faisceau et un albedo global ζ des miroirs, égaux à l'unité. Cette étendue est en réalité égale à :

$$U = \frac{\iiint r^{-2}\, B_o(\omega)\, \zeta(\omega)\, \eta(\omega)\, dS \cos\theta\, \eta'(\omega)\, dS' \cos\theta'\, d\omega}{\int B_o(\omega)\, \zeta(\omega)\, \eta(\omega)\, \eta'(\omega)\, d\omega}$$

$B_o(\omega)$ est la brillance du corps noir, η le pouvoir émissif de la source,

η' le pouvoir absorbant du bolomètre, r le trajet de la lumière, θ et θ' les angles d'émission et d'incidence, dS et dS' les éléments d'aire de la source et du récepteur.

Les miroirs d'or transmettent à peu près intégralement l'infrarouge, nous pouvons supposer ζ indépendant de ω. Le rapport $\mathscr{E} / \int B_o \, \eta\eta' \, d\omega$ nous a fourni ainsi le coefficient $d(\zeta U)/dS' \cos\theta'$, nous permettant le tracé de $\mathscr{E}(\omega)$ dans cette partie infrarouge du spectre (figure III.15) . La formule 3.4 nous a alors permis le calcul de F_E par intégration graphique (figure III.16).

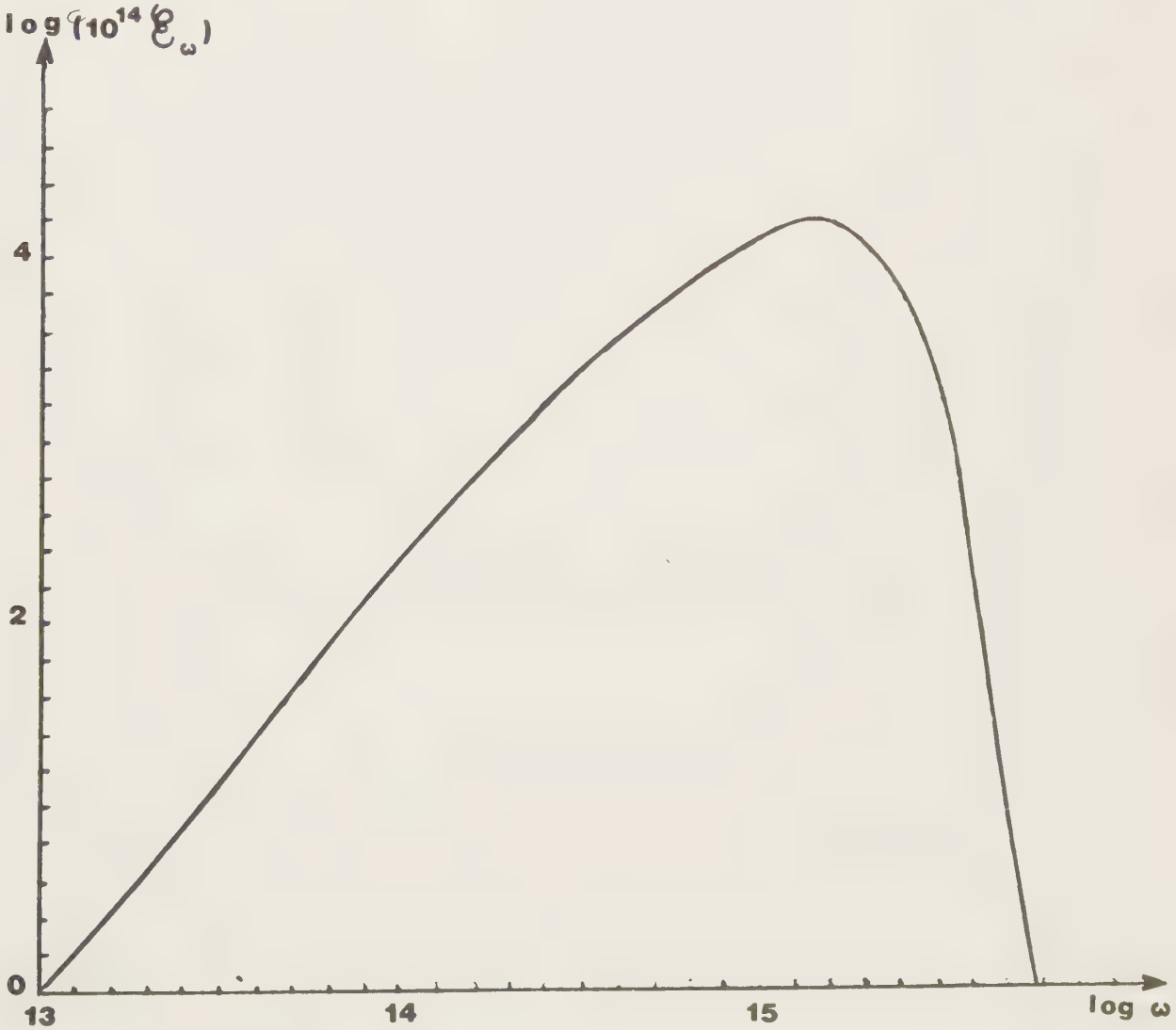


FIGURE III.15

Eclairement spectral de la couche par le dispositif d'illumination infrarouge . La lampe est ici dans sa position donnant le plus faible des éclairements utilisés, soit 13000 W/m^2 pour les longueurs d'onde supérieures à 7μ. Son filament de tungstène est porté à une température de 2800 °K.

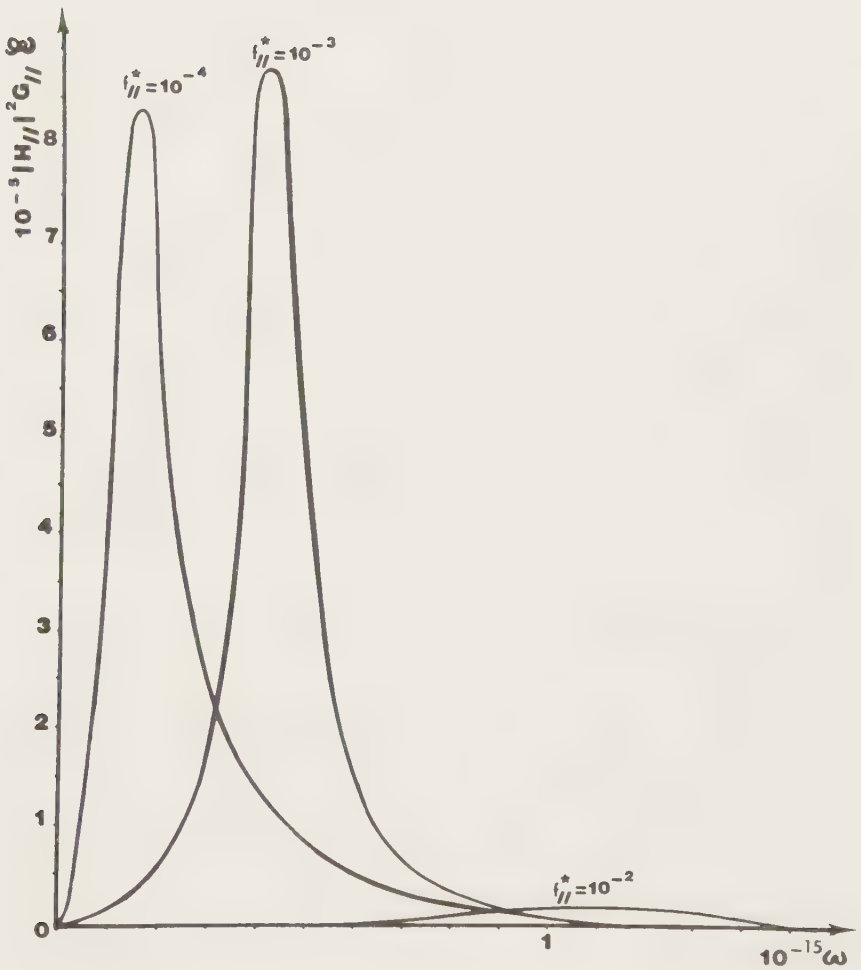


FIGURE III.16

Représentation, en fonction de la fréquence circulaire ω, du terme $10^{-5} |H_{//}|^2 G_{//} \mathscr{E}$ qui à un facteur géométrique près, est égal à la composante spectrale de F_E.

Les résultats des calculs de F_o, F_T et F_E se trouvent rassemblés dans le tableau III.2 . La faiblesse relative des forces F_T et F_E devant F_o, n'exclut pas une accélération possible du phénomène de coalescence. L'éclairement envisagé est très inférieur à celui que la couche déposée peut supporter pendant une durée de l'ordre d'une vingtaine de secondes.

Les résultats du tableau III.2 montrent tout d'abord que la force F_o que créent les oscillations électromagnétiques au point zéro, est relativement importante . Elle correspond à une force de cisaillement de l'interface de l'ordre de 10^{+4} N/m soit 10^5 dynes/cm^2. Elle est de l'ordre de grandeur de celle calculée par MARCUS & JOYCE /134/ dans l'hypothèse d'une charge des grains à partir de la vapeur métallique . Cette force varie peu lorsqu'on passe d'une région de grains plus petits et plus denses à une région présentant des dimensions de grains et une répartition plus proches de la moyenne.

Il en est tout autrement des forces F_T et F_E qui n'ont d'importance que dans ces zones de grains plus petits et plus denses, que nous nommerons, zones d'activité . L'examen du tableau III.2 montre que, dans ces zones d'activité, un éclairement, nullement excessif, crée une force F_E pouvant dépasser le centième de F_o et donc provoquer une augmentation de la coalescence des grains. F_T , quoique se situant généralement un ordre de grandeur au-dessous, pourrait également produire le même effet . La coalescence pourrait alors déplacer ces zones d'activité et s'étendre ainsi successivement à l'ensemble de la couche.

Ayant mis en évidence l'existence possible de forces d'origine électromagnétiques susceptibles de provoquer la migration des grains, nous voulons, avant d'aborder la partie expérimentale de ce travail, montrer, dans un quatrième chapitre, l'existence d'autres forces de ce type agissant normalement au substrat et pouvant, suivant la permittivité de ce dernier, être des attractions ou des répulsions. Ces dernières pourraient alors expliquer la mobilité de grains d'une couche très mince maintenue sous vide.

§§§

grandeurs / couches	$\bar{d}$ nm	$\bar{n}$ gr/μ^2	$\bar{a}_{//}$ nm	$\bar{f}^*_{//}$	$a_{//}$ nm	ℓ nm	$\Delta\ell/\ell$	N gr.	F_o 10^{-14}N	F_T 10^{-16}N	F_E 10^{-16}N
				9.10^{-5}	3,3	4,3	0,1	8	I,5	7,6	I,9
A	1,5	6880	11	10^{-3}	3,5	4,32	0,1	8	2,I6	0,07	2,I5
				10^{-2}	3,5	4,56	0,1	8	I,8	6.10^{-4}	0,03
				10^{-4}	4	6	0,1	8	8,97	1,7	II,3
B	3,92	1920	16	10^{-3}	4	6,05	0,1	8	II,8	0,02	II,7
				10^{-1}	6	8,6	0,1	6	24	$<10^{-5}$	$<10^{-4}$
				6.10^{-5}	6	8,67	0,1	6	8,94	2,2	II,3
C	4,5	2500	18	10^{-2}	6	9	0,2	6	II,6	0,08	0,2
				10^{-1}	12	14	0,1	6	42	$<10^{-5}$	$<10^{-4}$
				7.10^{-4}	8	9,7	0,1	6	16	0,5	20
D	5	2800	18	10^{-3}	8	10	0,1	6	14	3.10^{-4}	I5,67
				10^{-1}	14	16,9	0,1	6	49	$<10^{-5}$	$<10^{-4}$

TABLEAU III.2

Valeurs des forces F_o , F_T et F_E que créent respectivement les oscillations électromagnétiques au point zéro, le rayonnement d'équilibre thermodynamique et l'éclairement de la couche. Dans le calcul de F_T et F_E, on a pris respectivement T = 600 K et $\mathscr{E}$ = I3 000 W.m^{-2}. Pour chacune des quatre couches A, B, C, D, trois valeurs de $f^*_{//}$ sont successivement envisagées.

CHAPITRE IV

FORCE D'INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE UN GRAIN METALLIQUE D'UNE COUCHE TRES MINCE ET SON IMAGE ELECTRIQUE DANS SON SUBSTRAT

IV.1. INTRODUCTION

Nous avons, dans le chapitre précédent, calculé des forces d'interaction F s'exerçant entre grains métalliques d'une couche très mince déposée sur substrat amorphe. Dans ce calcul, on a assimilé la couche à un ensemble bidimensionnel d'ellipsoïdes homothétiques, présentant une symétrie de révolution autour d'un axe normal au plan du support et considèrions la polarisation de ceux-ci par le champ électromagnétique . Ces forces F résultent de l'interaction de ces dipôles entre eux, de celle de chacun avec les images de ses voisins, et enfin, de celle de ces images.

Il est évident, qu'en outre, existent des forces d'interaction de ce type entre un grain et sa propre image . Ces forces que nous notons F' s'exercent normalement au substrat . C'est à leur calcul que nous consacrons ce chapitre.

IV.2. THEORIE

Pour chaque direction de l'espace tridimensionnel, le dipôle $\vec{p} = \alpha_i \vec{E}_i$ qu'induit le champ électromagnétique, et son image $\vec{p}' = - A\alpha_i \vec{E}_i$ présentent des oscillations cohérentes et l'on peut écrire, avec les notations de la figure IV.1 :

$$\underline{2.1} \qquad W'_i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \operatorname{Re} \left\{ \frac{\vec{p}_i . \vec{p}'_i}{r^3} - 3 \frac{(\vec{p}_i . \vec{r})(\vec{p}'_i . \vec{r})}{r^5} \right\}$$

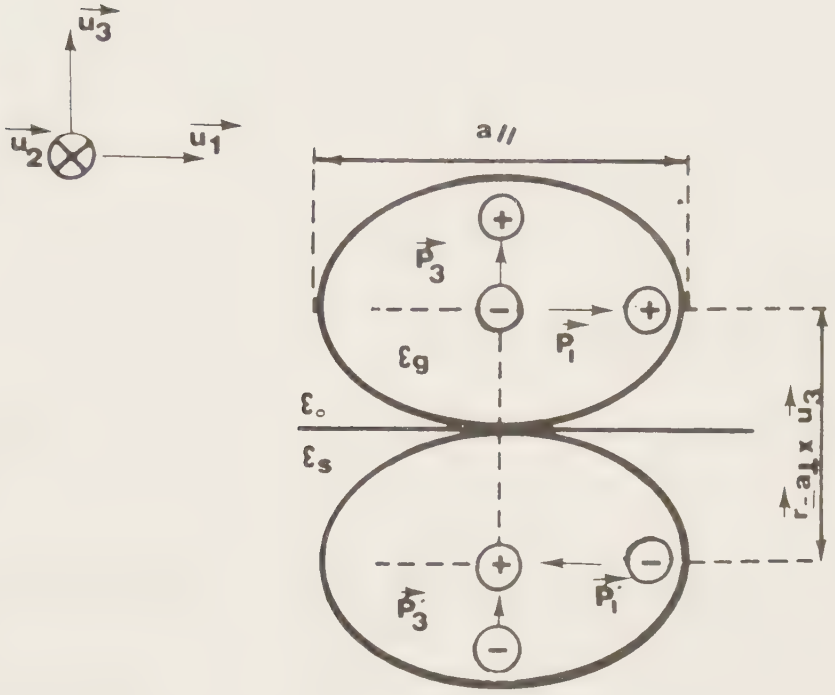


FIGURE IV.1

Représentation des composantes dipolaires induites dans un grain par le champ électromagnétique et de leur image électrique dans le substrat.

Les angles $(\vec{p}\ ,\ \vec{p}')$, $(\vec{p}\ ,\ \vec{r})$ et $(\vec{p}'\ ,\ \vec{r})$ étant invariants lorsque r varie, on en déduit :

$$\underline{2.2}\quad F_i' = -\frac{\partial W_i'}{\partial r} = \frac{3}{8\pi\varepsilon_o}\left(\vec{p}_i\ \vec{p}_i'^{*} + \vec{p}_i^{*}\ \vec{p}_i'\right)\left\{\cos(\vec{p}_i,\vec{p}_i) - 3\cos(\vec{p}_i,\vec{r})\cos(\vec{p}_i', \vec{r})\right\}$$

les valeurs positives de F' étant des répulsions.

En admettant l'équipartition de l'énergie 1.1 :

$$\overline{E}_1\ \overline{E}_1^{*} = \overline{E}_2\ \overline{E}_2^{*} = \overline{E}_3\ \overline{E}_3^{*} = \frac{\overline{E}^2}{3}$$

et, compte tenu de ce que $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{//}$ et $\alpha_{33} = \alpha_{\perp}$, il vient :

$$\underline{2.3} \quad F' = -\frac{\hbar r^{-4}}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_o^2} \int \left\{ (\alpha_{//} A^* \alpha^*_{//} + \alpha^*_{//} A \alpha_{//}) + (\alpha_{\perp} A^* \alpha_{\perp} + \alpha^* A \alpha_{\perp}) \right\} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} \right\} \omega^3 d\omega$$

puisque

$$(\vec{p}_i , A^{-1} \vec{p}'_i) = \left|_{o}^{\pi} \quad \text{et} \quad (\vec{p}_i, \vec{r}) = -(A^{-1} \vec{p}_i, \vec{r}) = \right|_{o}^{\pi/2}$$

Les valeurs portées en dessus de la ligne correspondent à i = 1 ou 2, celles portées en dessous à i = 3.

En introduisant les expressions* 1.4, 2.3 et en posant :

$$Re(A) = \frac{A + A^*}{2} = \frac{|\varepsilon_s|^2 - 1}{|\varepsilon_s + 1|}$$

il vient alors :

$$\underline{2.4} \quad F' = F'_o + F'_T = -\frac{\hbar}{2\pi^3 c^3} \frac{V^2}{r^4} \int_o^\infty Re(A) \left\{ |H_{//}|^2 + |H_{\perp}|^2 \right\} \left\{ \frac{1}{2} + (\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1)^{-1} \right\} \omega^3 d\omega$$

F'_o est le terme lié aux oscillations électromagnétiques au point zéro, tandis que F'_T est celui lié au rayonnement d'équilibre thermodynamique.

$$\underline{2.5} \quad F'_o = -\frac{\hbar}{4\pi^3 c^3} \frac{V^2}{r^4} \int_o^\infty Re(A) \left\{ |H_{//}|^2 + |H_{\perp}|^2 \right\} \omega^3 \, d\omega$$

IV.3. ETUDE DES COMPOSANTES SPECTRALES DE $F'_o(\omega)$ DANS LE CAS D'UN DEPOT D'ARGENT SUR DU CARBONE

Les permittivités de l'argent dans le grain et du carbone dans le substrat sont déduites des courbes représentées sur les figures

* Chapitre III

III.4 , III.5 , III.6 et III.7 . Les fonctions $|H_{//}|^2$, $|H_{\perp}|^2$ et Re(A) sont donc celles représentées sur les figures III.8 , III.9 et III.11 . $|H_{//}|^2$ et $|H_{\perp}|^2$ étant toujours positifs, $F'_o(\omega)$ est du signe opposé à Re(A). Or la figure III.7 montre que cette dernière fonction ne change de signe que pour $\omega = 3.10^{16}$ radians/s . Cette fonction devenant alors négative, $F'_o(\omega)$ devient positive . Il lui correspond ainsi une répulsion .

La fonction $F'_o(\omega) / (V^2/r^4)$ représentée sur la figure IV.2 se compose ainsi de deux parties. Au-dessous de 3.10^{16} radians/s,

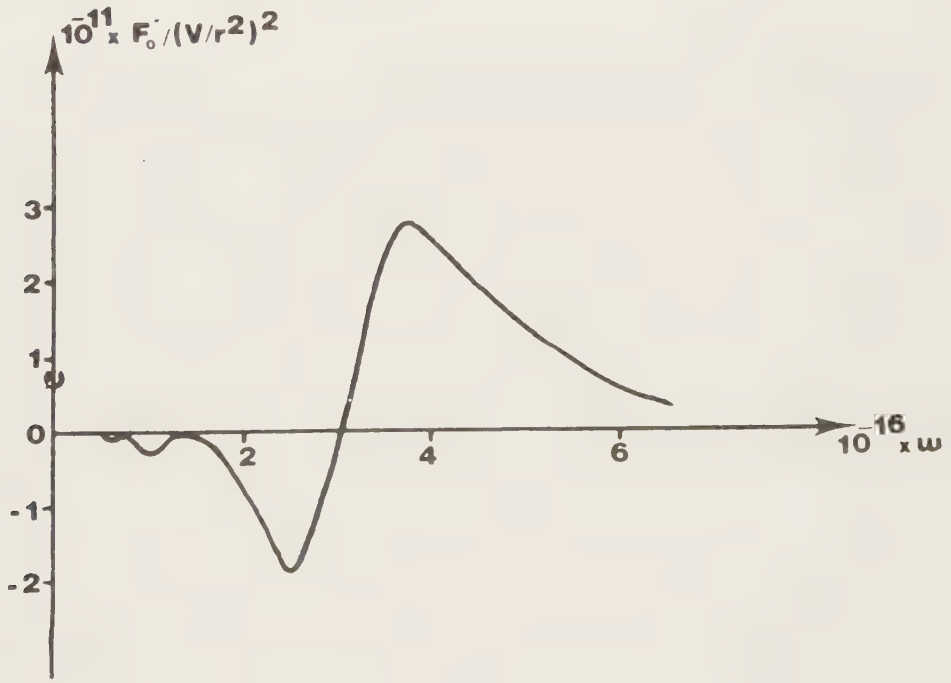


FIGURE IV.2

Représentation spectrale de la force s'exerçant entre un grain et son image électrique dans le substrat. La force normale au substrat est répulsive pour les valeurs positives et attractive pour les valeurs négatives.

l'anse négative rassemble les composantes spectrales attractives ; au-dessus de cette fréquence circulaire, on observe une anse positive qui regroupe les composantes spectrales répulsives . L'aire que limitent ces dernières étant nettement supérieure, on voit que la force s'exerçant entre le dipôle induit dans un grain et son image électrique dans le substrat est répulsive dans le cas d'un dépôt d'argent sur du carbone.

Les fonctions $|H_{//}|^2$ et $|H_{\perp}|^2$ présentant une décroissance à peu près monotone au-delà de 3.10^{16} radians/s , on voit que cette répulsion caractérise plus particulièrement le substrat de carbone. Ceci pourrait alors expliquer partiellement les observations de BACHMAN, SAWYER & SIEGEL /136/ qui constatent que les grains de cuivre sont plus mobiles sur du carbone que sur SiO.

IV.4. ORDRE DE GRANDEUR DE F'_o

Pour $f^*_{//} = 10^{-1}$ on trouve par intégration graphique, $F'_o / (V^2/ r^4) = 3.10^4$ N/m^2, ce qui donne pour des grains de 10 nm de diamètre $F' = 7.10^{-11}$ N . On aurait ainsi une répulsion, par unité d'aire interfaciale, de l'ordre de 10^6 N/m^2, soit 10^7 dynes/cm^2.

Si l'on se réfère aux estimations de KRUPP /101/ sur les forces de liaison électrostatique que crée le transfert électronique entre métaux et semi-conducteurs en contact, F'_o ne se situerait qu'un ordre de grandeur au-dessous . Cette force pourrait donc bien expliquer la grande mobilité des grains d'argent sur du carbone.

Ce calcul de F'_o montre tout au moins que la liaison réelle des grains à leur substrat est très inférieure à celle des films continus. L'ordre de grandeur qu'atteignent F_o et dans certaines zones F_T et F_E pourrait donc être suffisant pour provoquer la migration des grains sur substrat de carbone.

§§§

CHAPITRE V

EFFET DE COALESCENCE PRODUIT PAR ECLAIREMENT D'UNE COUCHE D'ARGENT TRES MINCE DEPOSEE SUR UN SUBSTRAT DE CARBONE AMORPHE PAR EVAPORATION THERMIQUE

V.1. INTRODUCTION

Le calcul précédent a fait apparaître l'existence de trois forces d'interaction électromagnétique entre les grains d'une couche métallique très mince . F_o a son origine dans les oscillations électromagnétiques au point zéro . F_T est liée au rayonnement d'équilibre thermodynamique . F_E est créée par le champ électromagnétique d'un rayonnement incident . En raison même de son origine, F_o échappe à tout contrôle expérimental. Il n'est donc pas possible de vérifier expérimentalement que le champ électromagnétique au point zéro peut créer des forces provoquant la coalescence des grains d'une couche métallique très mince. Si, par contre, F_T peut être modifiée à volonté par une variation contrôlable et repérable de la température, il est malheureusement très difficile de vérifier son rôle dans ces phénomènes de coalescence.

Il y a trois raisons à cela . En premier lieu, cette force reste trop faible devant F_o aux températures que peuvent supporter sans détérioration, le dépôt et le film de carbone lui servant de substrat.De plus, une trop forte élévation de température augmente dans de trop grandes proportions l'autodiffusion atomique superficielle. L'évolution de la couche par migration des grains ne peut être alors distinguée de celle résultant des transferts atomiques par autodiffusion. Enfin, une élévation de la température accroît la mobilité des grains ce qui permet une action plus importante tant de F_o que de F_T . F_o étant plus importante que F_T , il est difficile de reconnaître, dans ces conditions, l'effet respectif de ces deux forces. La mise en évidence de l'effet des forces d'interaction électromagnétiques serait alors fort difficile, sinon impossible, si F_E ne nous offrait pas la possibilité d'un contrôle expérimental des conclusions auxquelles nous ont conduits les calculs précédents . Comme nous allons le

montrer dans ce chapitre, il est en effet possible, par un éclairement convenable pendant un temps suffisamment court, de provoquer une coalescence sans échauffement notable de la couche . En opérant cet éclairement plusieurs heures après la projection, nous pourrons, en outre, nous assurer que la diffusion superficielle des adatomes ne peut jouer qu'un rôle négligeable sur les phénomènes de coalescence observés.

V.2. L'EXPERIENCE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE

L'appareillage utilisé a une double fonction . Il doit en effet permettre, sans détérioration importante du vide réalisé dans l'enceinte,

a) de préparer simultanément des couches métalliques très minces en éliminant le rayonnement de la cellule évaporatrice,

b) de soumettre une seule de ces couches à un éclairement réglable et mesurable.

Un schéma annoté (figure V.1) joint à une photographie de l'ensemble du dispositif expérimental (figure V.2) permet de reconnaître et de situer les différents organes que nous aurons à considérer.

Cet appareillage /116/ se compose essentiellement :

1) d'une cellule évaporatrice C.

2) de deux disques de FIZEAU solidaires d'un même axe qui pour une certaine vitesse de rotation assurent le passage de la vapeur métallique en arrêtant le rayonnement de la cellule C.

3) d'un disque support permettant à chaque évaporation de disposer dans un même plan, face au faisceau de vapeur métallique :

- une grille test G_1 éclairée pendant ou après cette évaporation par une lampe L
- une grille témoin G_2 dans l'ombre d'un écran E
- une pastille de verre P servant à repérer l'épaisseur /137/ /138/.

Les éléments de détail de ce montage seront décrits avec l'expérience.

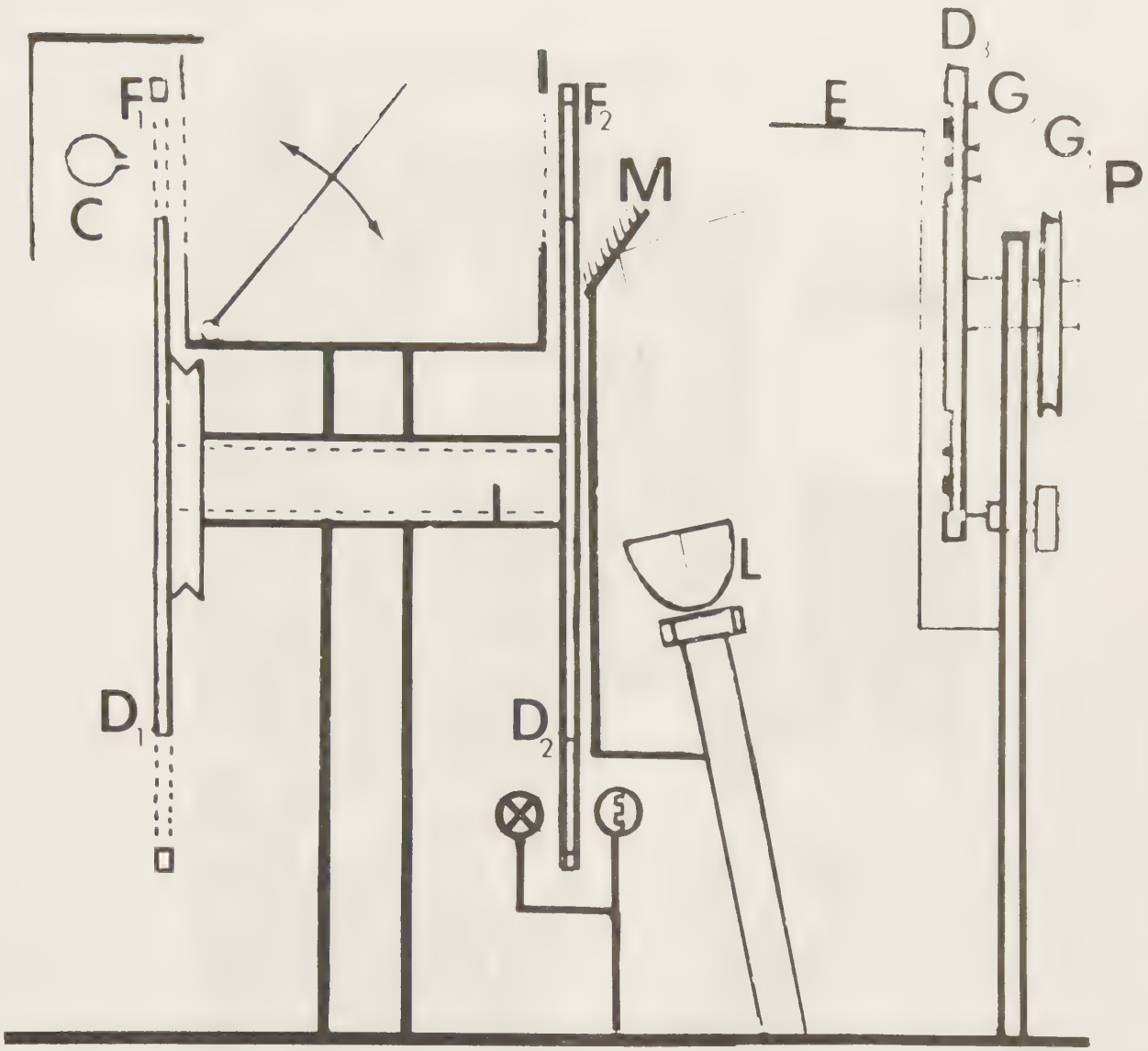


FIGURE V.1

Représentation schématique de l'ensemble du dispositif expérimental permettant, sans les éclairer, de déposer simultanément, sur deux grilles de microscopie électronique, des couches granulaires d'argent, puis d'éclairer une seule d'entre elles.

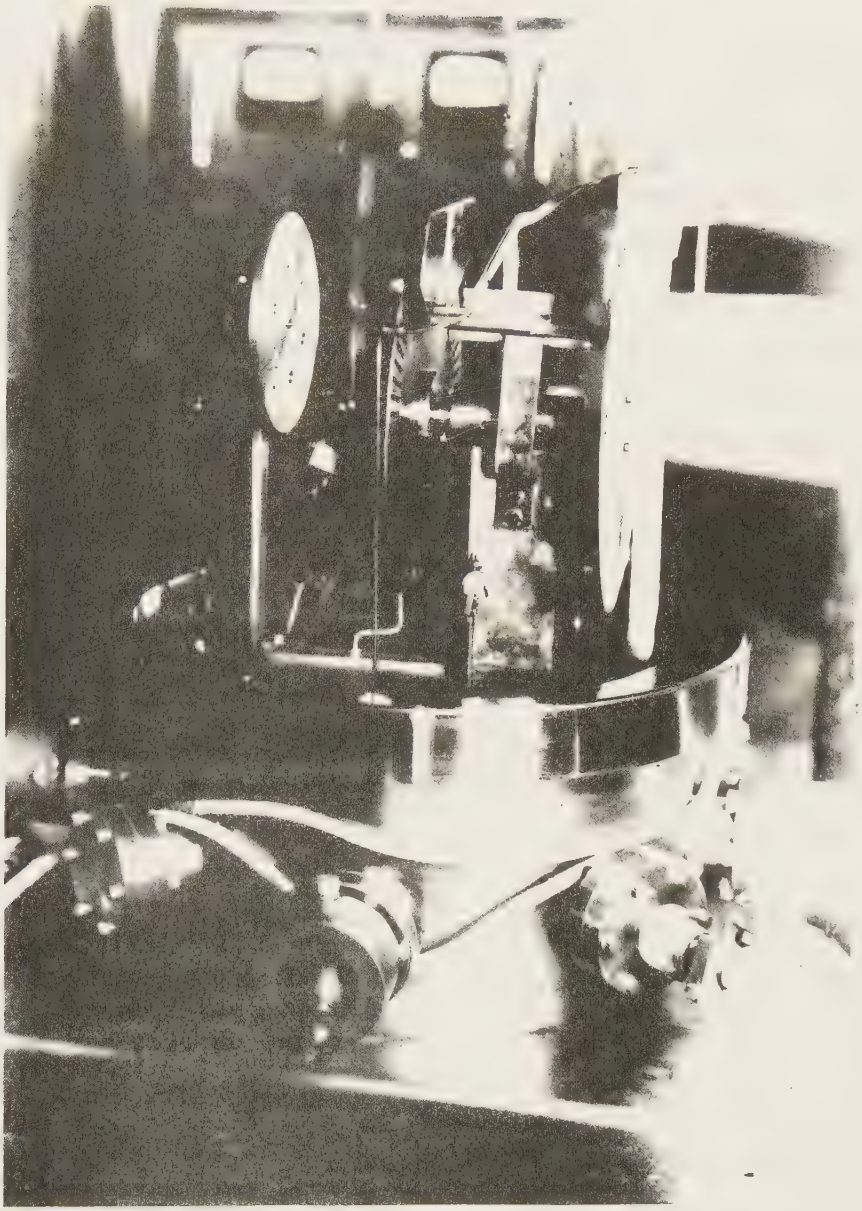


FIGURE V.2

Photographie de l'ensemble du dispositif expérimental

V.2.1. Préparation des couches

Les couches minces d'argent ont été préparées sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-8} torr dans un groupe VARIAN à ultravide, utilisant un pompage ionique. Le métal vaporisé à partir de la cellule C en molybdène traverse successivement deux disques de FIZEAU D_I et D_2 distants de 10 cm. Leurs fentes en regard sont décalées d'un demi-pas pour empêcher le rayonnement de la cellule C d'atteindre les supports du dépôt. Nous appellerons F_I l'une quelconque des fentes de D_I et F_2 son homologue sur D_2. Ces deux disques, solidaires d'un même axe, sont mis en rotation par l'intermédiaire d'un passage magnétique. Leur vitesse angulaire mesurée par un montage initialement strobosconique puis photoélectrique par la suite, est choisie de manière à laisser passer les atomes dont la vitesse la plus probable correspond à la température de la source.

Pour chaque projection, un même flux de métal est reçu par deux grilles de microscopie électronique G_I et G_2 ainsi que par une pastille de verre P.

L'observation par transmission /I37/, /I38/ donne une idée de l'épaisseur optique du dépôt métallique dont la vitesse de formation est toujours inférieure à 2 Å/s.

Un volet V, commandé de l'extérieur, obture l'orifice de la cellule C pendant son élévation de température. Son ouverture et sa fermeture sont suffisamment rapides pour permettre une bonne définition de la durée de la projection. Le quotient $v = d/t_p$ représente la vitesse de formation de la couche. d est comme au chapitre III la masse de dépôt par unité de surface et t_p la durée de la projection. Pour chaque intensité du courant de chauffage de la cellule C, une mesure de la température par thermocouple en platine rhodié et par lecture corrigée du tambour d'un pyromètre RIBAUD à disparition de filament, permet pour le métal vaporisé un choix préalable de la vitesse de rotation des disques. Un ajustement par comparaison des dépôts obtenus fixe définitivement ce choix.

V.2.2. Eclairement de la grille test

Des deux grilles G_1 et G_2 , seule la première servant de test, peut être éclairée par une lampe L . La grille témoin G_2 recevant le dépôt pris comme référence se trouve dans l'ombre d'un écran E . Le flux lumineux émis par L est d'abord réfléchi par un miroir qui peut être elliptique ou parabolique, une deuxième réflexion sur un miroir plan M permet de diriger ensuite le faisceau sur G_1 . Un étalonnage préalable donne, pour chaque tension U_L sous laquelle L est alimentée, une estimation de l'éclairement de G_1 par ce dispositif.

Pour pouvoir juger de l'influence du spectre de l'éclairement sur les phénomènes de coalescence que peut produire ce dernier, deux dispositifs ont été utilisés /117/.

Pour obtenir un rayonnement infrarouge, nous avons utilisé le montage OSRAM 64635 sur réflecteur elliptique, recouvert d'un dépôt d'or . Afin de mieux atténuer les radiations visibles et ultraviolettes émises par la lampe au tungstène, nous avons confectionné M en déposant de l'or par évaporation thermique sous vide.

Pour obtenir un rayonnement dans le visible et l'ultraviolet, nous avons utilisé le montage OSRAM 64634 et avons confectionné M en vaporisant cette fois de l'aluminium.

Les deux lampes à filament de tungstène et cycle d'halogènes absorbent la puissance de 150 W sous la même tension nominale de 15 V. Pour des longueurs d'onde supérieures à 0,5 µ le second ensemble fournit un éclairement négligeable devant celui du premier. Inversement, au-dessous de 0,5 µ, c'est le contraire qui se produit. Dans tous les cas, la durée de l'illumination n'excède pas trente secondes.

V.2.3. La température de la couche et son contrôle

Un contrôle de la température du substrat, effectué par deux méthodes décrites dans ce paragraphe, nous a permis de nous assurer que celle-ci ne s'élève pas de plus de 20 °C pour des durées d'éclai-

rement de plus d'une minute . Le carbone constituant le substrat étant plus absorbant dans l'infrarouge que ne peut l'être l'argent même en couche très mince /139/, on peut considérer que le dépôt n'atteint pas 40 °C . Cette température et le temps pendant lequel elle est maintenue sont très inférieurs aux valeurs nécessaires pour activer thermiquement la coalescence du cuivre et de l'argent sur substrat de carbone.

Le premier contrôle de la température a été effectué en remplaçant les grilles par des pastilles de papier noircissant au-dessus d'une température T_N . Une gamme de papiers, dont la température de noircissement varie de deux en deux degrés à partir de $T_o = 20°C$, a été ainsi utilisée. (Le disque porte-grille permet par rotation d'un sixième de tour d'effectuer six essais sans refaire le vide) . Pour une durée d'éclairement de plus d'une minute, le premier noircissement est observé pour un papier dont la température T_N est de 40 °C. Sachant que le pouvoir absorbant du papier est, dans tout le spectre, supérieur à celui d'un film de carbone et d'une couche granulaire d'argent /139/, on peut estimer que l'élévation de température est inférieure à 20 °C.

Un deuxième contrôle, plus élaboré, est opéré, en étalonnant au préalable la résistance du film de carbone en fonction de sa température . La lecture de la résistance donne alors l'élévation de température . L'étalonnage a été fait en plaçant le film de carbone dans une enceinte thermostatée dont la température d'équilibre peut être réglée à l'intérieur d'une plage suffisamment étendue.

Le film est déposé sur la fente d'une plaque de pastique sur l'une des faces de laquelle est déposé du cuivre . Par action chimique, ce dépôt de cuivre est réduit à deux bandes permettant de connecter le circuit de mesure de la résistance du film de carbone . Un diaphragme, placé à proximité du film, permet de n'éclairer que ce dernier, lors de la recherche d'élévation de température sous illumination . Les mesures de résistance confirment l'estimation précédente, la température après plus d'une minute d'éclairement n'excédant pas 30 °C.

V.3. ESTIMATION DE L'ECLAIREMENT $\mathscr{E}$

Pour estimer l'éclairement que reçoit la grille G_1 durant la mise sous tension de L , nous avons utilisé le dispositif bolométrique de la figure V.3 . La plaque d'aluminium dans laquelle est logée la thermistance Th , a ses surfaces S et S' noircies par oxydation anodique . Ses dimensions en millimètres sont 10 × 10 × 0,5 .Compte tenu de la bonne conductivité thermique de l'aluminium, nous pouvons donc considérer que le gradient de température entre S et S' est négligeable en régime stable . Le bon isolement thermique que montre la figure V.3 nous permet de négliger également l'évacuation de chaleur par conduction . A la pression résiduelle maintenue dans l'enceinte, nous n'avons pas à considérer d'échange par convection. Les échanges de chaleur ne se font donc que par rayonnement.

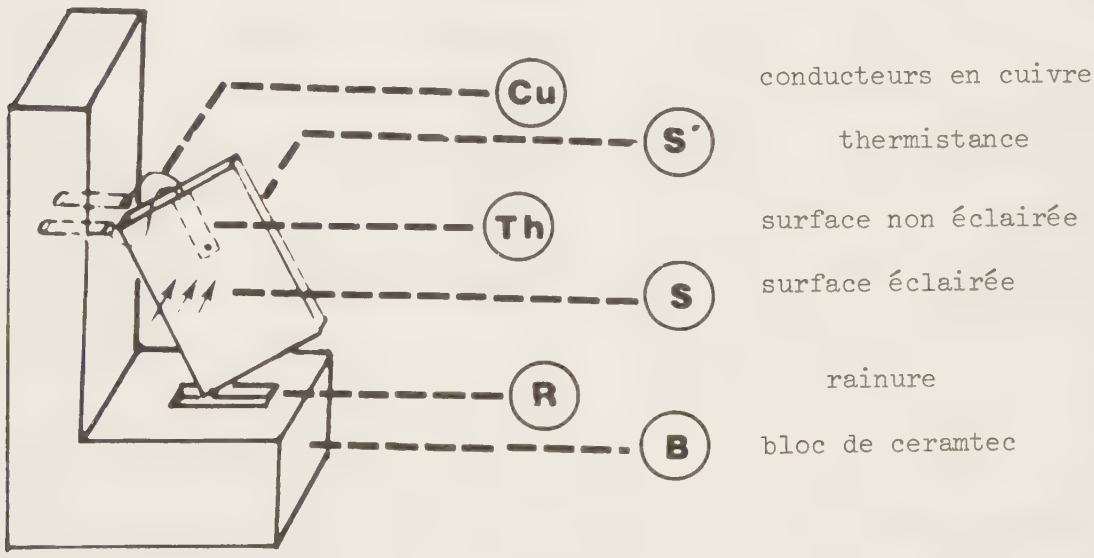


FIGURE V.3

Dispositif bolométrique permettant une estimation de l'éclairement. Les flèches donnent la direction de cet éclairement.

Le bilan des échanges d'énergie s'écrit donc, en l'absence d'éclairement :

3.1 $$W_o - 2\eta_{T_o} S \sigma T_o^4 = 0$$

et, après stabilisation sous éclairement constant

3.2 $$W_o - 2\eta_{T_s} S \sigma T_s^4 + \alpha_{T_s T_F} S \mathscr{E} = 0$$

W_o : est l'énergie reçue de l'enceinte

T_o et T_s sont respectivement la température initiale et celle atteinte à stabilisation

η_{T_s} est le pouvoir émissif à température T_s

$\alpha_{T_s T_F}$ est le pouvoir absorbant de la plaque à la température T_s recevant le rayonnement d'un filament de tungstène à la température T_F .

η_{T_s} différant peu de η_{T_o} pour une élévation de température d'une centaine de degrés, on déduit des équations 3.1 et 3.2 :

3.3 $$\mathscr{E} = 2\sigma \left(\frac{\eta_{T_s}}{\alpha_{T_s T_F}} \right) \left(T_s^4 - T_o^4 \right)$$

Pour $T_o = 300\ ^\circ K$, $300\ ^\circ K < T_s < 500\ ^\circ K$ et $T_F = 2800\ ^\circ K$, on peut prendre /140/

$$\alpha_{T_s T_F} / \eta_{T_s} \simeq 0{,}3$$

Un étalonnage préalable de la thermistance (résistance CTN miniature Transco T 16045 - 10 K) permet la détermination de T_s de la manière suivante.

La CTN est connectée à un ohmmètre à affichage numérique (RORCHAR) permettant d'enregistrer, à intervalles de temps réguliers, sur une imprimante, la valeur de la résistance de la thermistance. Lorsque cette valeur se stabilise à l'amplitude de fluctuation près, on note la résistance R_s . La courbe d'étalonnage fournit T_s permettant de calculer $\mathscr{E}$ par la formule 3.3 . On procède ainsi à l'étalonnage du dispositif d'éclairement . On dispose ainsi d'une courbe $\mathscr{E} = f(U_L)$, donnant l'éclairement en fonction de la tension d'alimentation de la lampe, ce qui per-

mettra par la suite de connaître $\mathscr{E}$ pour des durées d'éclairement très inférieures à celle du régime transitoire du bolomètre . On trouvera sur la figure V.4 l'étalonnage du dispositif d'éclairement infrarouge pour deux positions du filament de la lampe par rapport au foyer du réflecteur . Ces positions sont distantes d'un millimètre . Cette figure montre la nécessité d'effectuer cet étalonnage après chaque montage de ce dispositif.

En dehors d'un pic relativement étroit pour $\lambda = 3\mu$, la représentation spectrale de l'absorption de l'aluminium,oxydé anodiquement,en fonction de la longueur d'onde, montre que cette absorption est très faible pour les valeurs de λ inférieures à 7 μ. Nous pouvons donc considérer que nous ne mesurons ainsi que l'éclairement dans l'infrarouge moyen et lointain.

La précision insuffisante de notre détermination des limites du spectre de l'éclairement mesuré et de la répartition de l'éclairement total ne nous permet pas de parler d'une mesure de $\mathscr{E}$. Nous pensons cependant atteindre ainsi une estimation suffisante de cet éclairement dans l'infrarouge moyen et lointain.

La courbe III.16 montre que la partie restante du spectre n'apporte qu'une contribution négligeable à la coalescence.

V.4. RESULTATS

Pour permettre de distinguer dans les phénomènes observés la part que prennent respectivement la coalescence dynamique et la coalescence statique, nous effectuons plusieurs séries de manipulations . Dans toutes celles-ci, la vitesse d'évaporation et l'épaisseur optique du dépôt restent sensiblement les mêmes . Seul le temps $t = t'_E - t''_p$ s'écoulant entre la fin de la projection et le début de l'éclairement est modifié pour les couches éclairées après leur formation . Il varie de 5 mn à 21 heures.

Nous ne présenterons ici que des résultats obtenus avec le rayonnement infrarouge, aucune coalescence n'étant perceptible après éclairement ultraviolet.

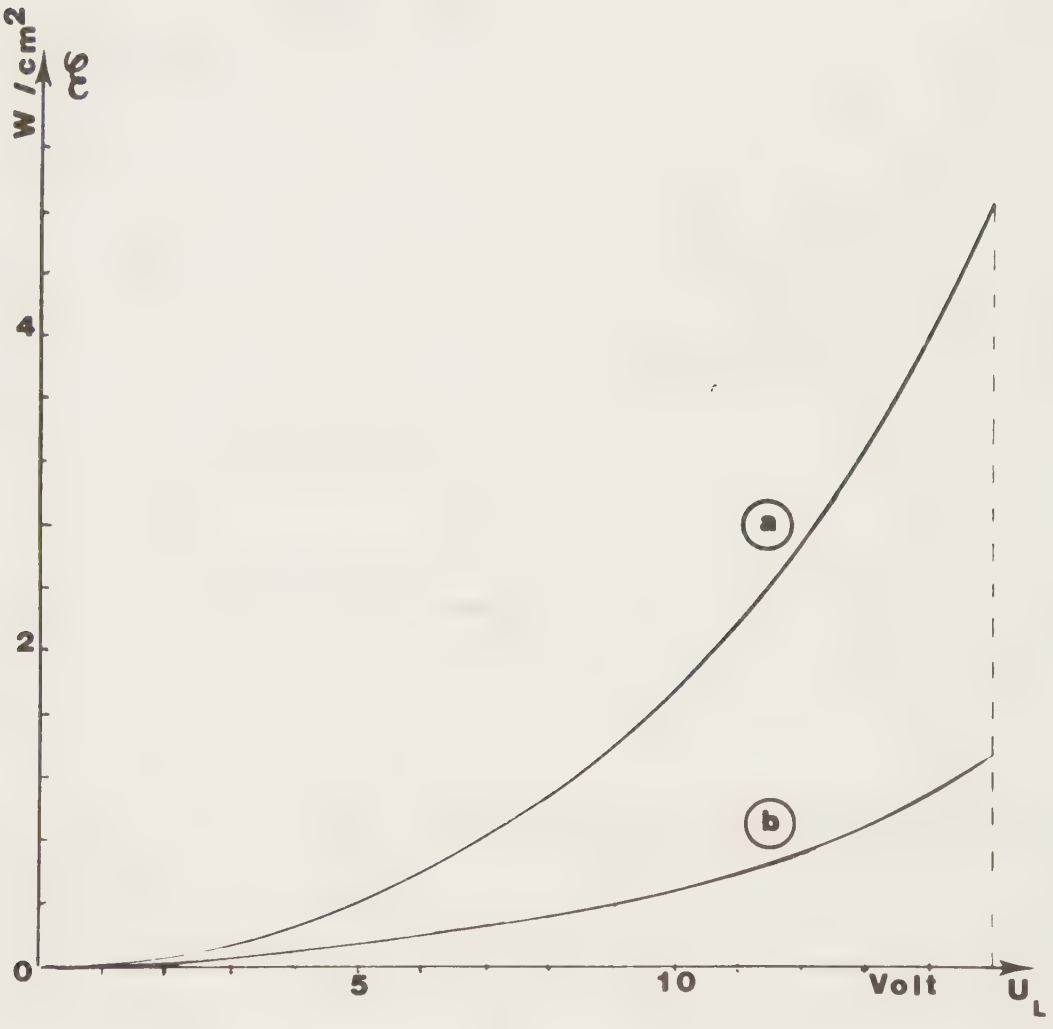


FIGURE V.4

Représentation de l'éclairement de la grille test G_1 en fonction de la tension d'alimentation U de la lampe infrarouge. La courbe (a) correspond à une position du filament plus proche du foyer du réflecteur de la lampe.

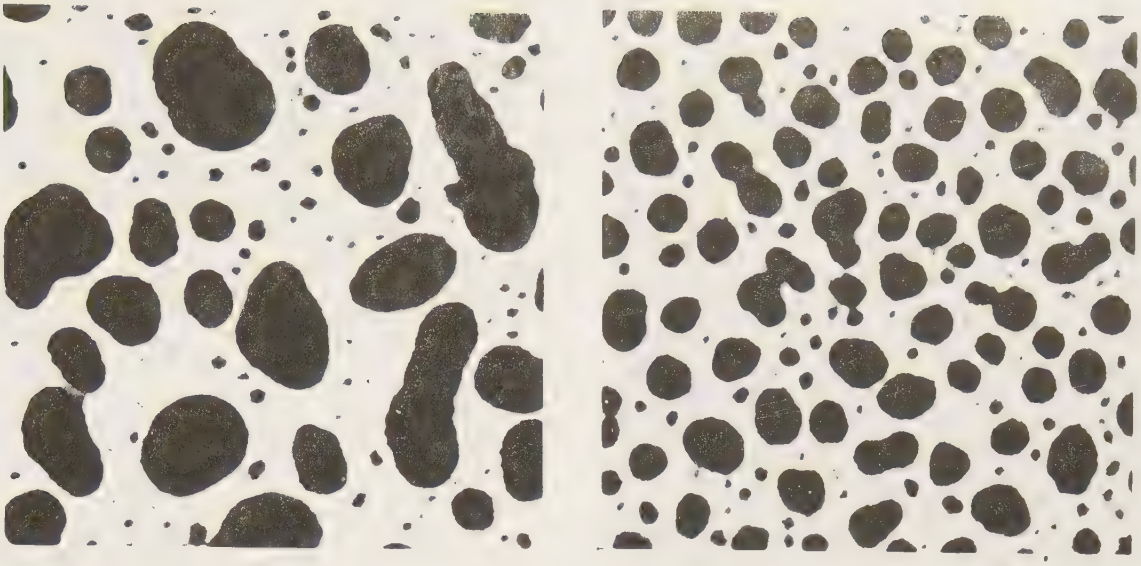
Les figures V.5 , V.7 , V.9 , V.11 , V.13 , V.15 , V.17 représentent des agrandissements photographiques de micrographies de certaines de nos couches-test ainsi obtenues /116/, /117/. A chaque cliché est juxtaposé celui de la couche témoin. On observe sur les premiers une nette augmentation du diamètre des grains et de leur distance . Des histogrammes ont été tracés en portant en abscisses la racine carrée $\sqrt{s}$ de l'aire moyenne des projections des grains sur le substrat . Ces histogrammes sont respectivement représentés sur les figures V.6 , V.8 , V.10 , V.12 , V.14 , V.16 . La plupart d'entre eux font apparaître deux distributions axées sur deux pics . La distribution notée I couvre l'ensemble des éléments du dépôt au stade de la nucléation . La seconde notée II, regroupe les grains participant au phénomène de coalescence.

L'examen de ces histogrammes montre, dans le cas de distributions à deux pics dans la couche-témoin, que celle notée II s'étale sur la couche-test tandis que les abscisses de son pic et de sa limite vers les grands diamètres augmentent.

Les conclusions que l'on peut tirer de la distribution I peuvent être contradictoires . La raison en est relativement simple . Les modifications que l'on observe sur cette dernière résultent d'abord de l'entrée dans le comptage d'éléments qui, avant éclairement,étaient trop petits pour pouvoir y entrer. Par ailleurs,le grossissement d'autres éléments les fait passer dans une classe de diamètre supérieur, pouvant même les amener dans la seconde distribution lorsque leur taille atteint celle des germes stables . Enfin,ceux-ci peuvent migrer sans se désagréger jusqu'à leur rencontre avec un grain de la classe II.

Ces premiers commentaires suffisent à nous faire percevoir la complexité des phénomènes mis en jeu. Ces premières observations, si elles montrent clairement l'effet de coalescence produit par l'éclairement /115/, ne permettent que difficilement, à elles seules, de reconnaître quelles sont dans ces phénomènes les parts respectives des coalescences statique et dynamique.

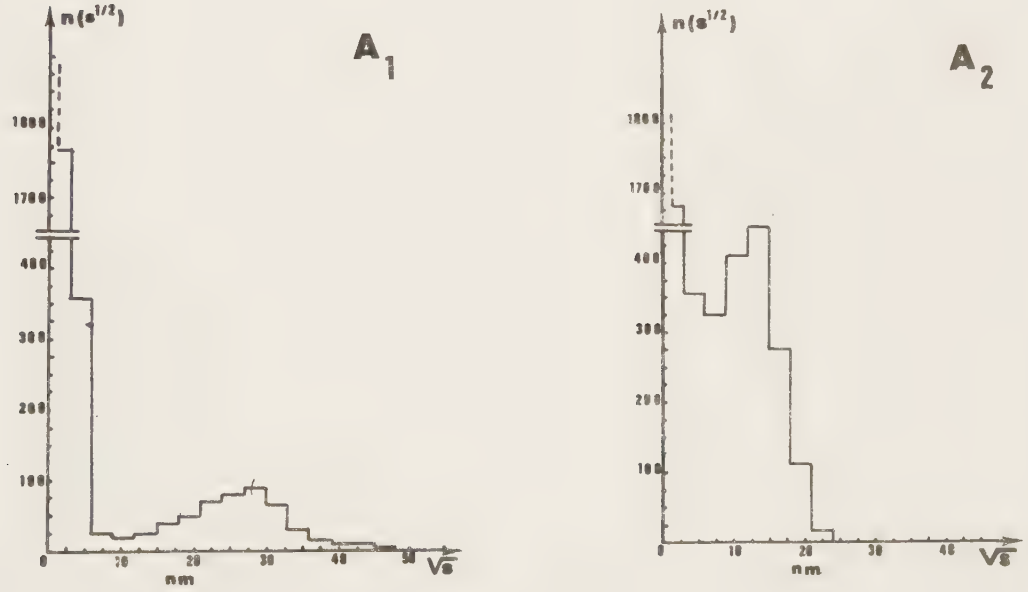
Pour une meilleure mise en évidence de nos conclusions,nous procédons donc à des calculs de différents paramètres géométriques . Les



(a) (b)

FIGURE V.5

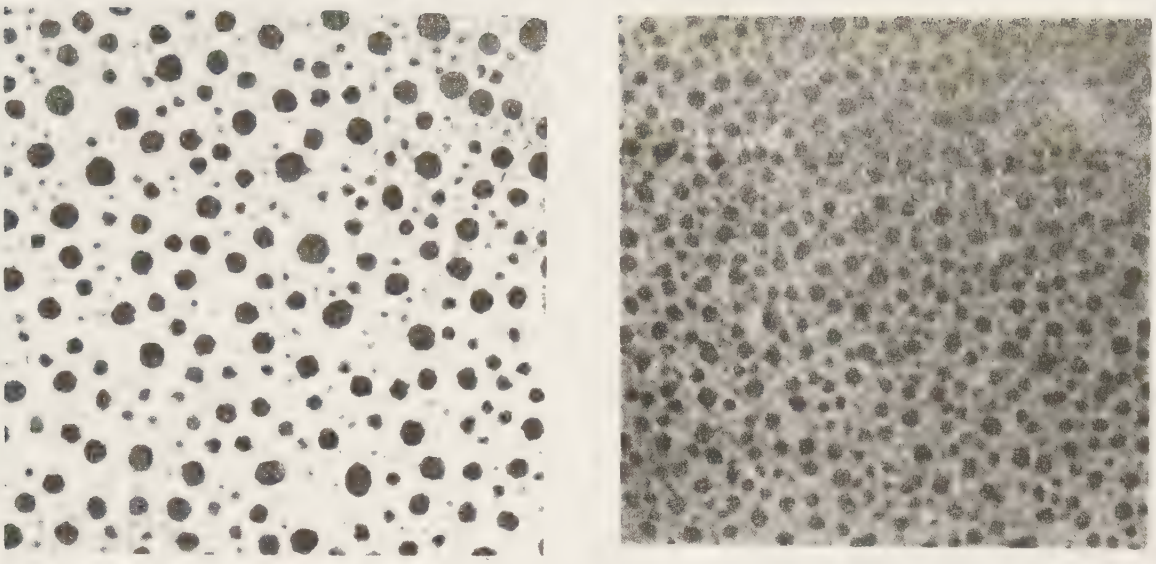
Micrographies des couches granulaires d'argent A_1 et A_2 déposées sur film de carbone . Seule A_1 a été éclairée (G × 320.000)



(a) (b)

FIGURE V.6

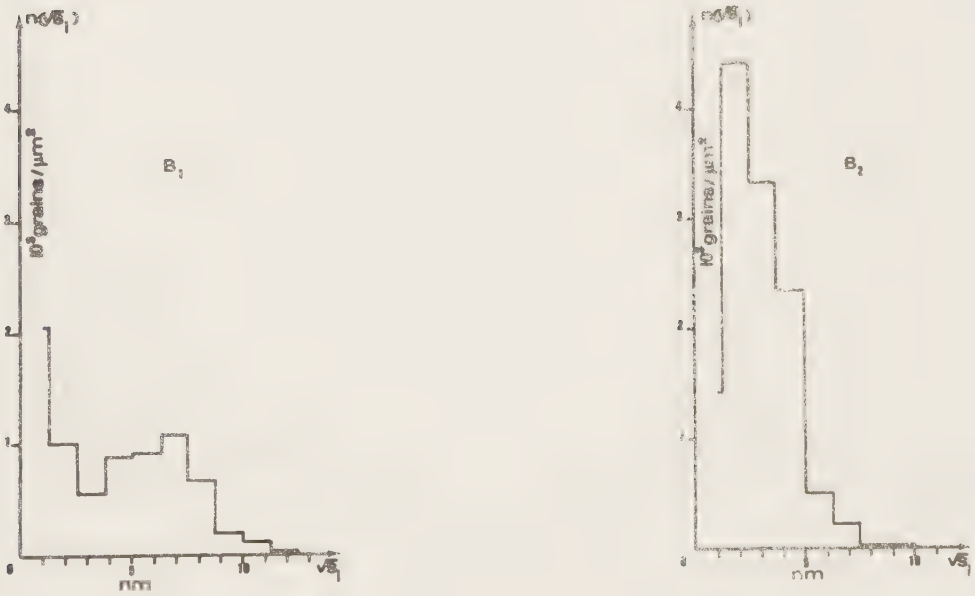
Histogrammes relatifs aux couches A_1 et A_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.7

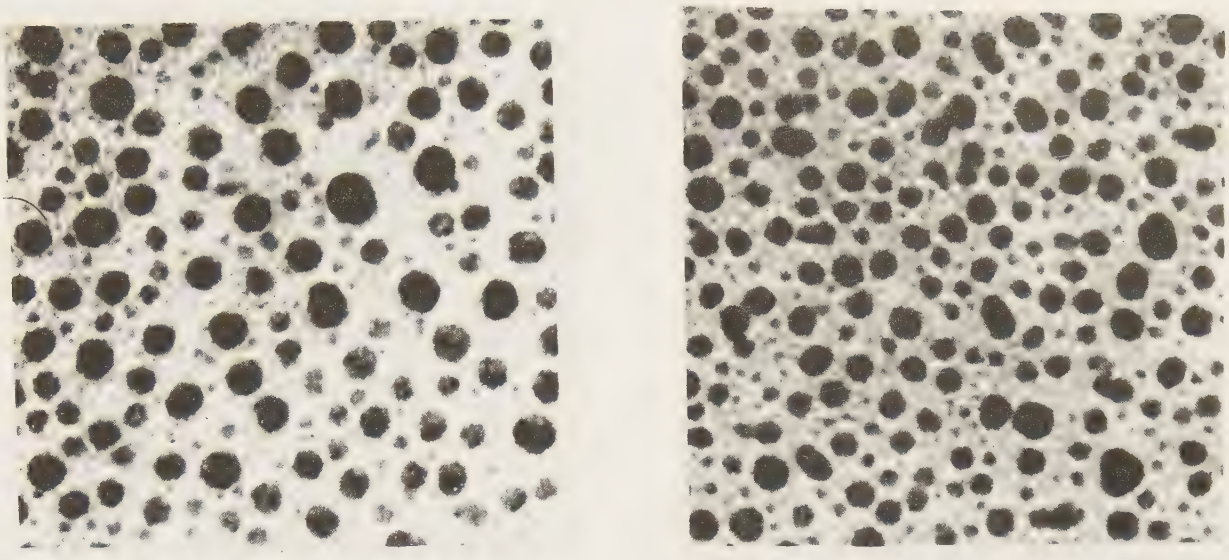
Micrographies des couches granulaires d'argent B_1 et B_2 déposées sur film de carbone . Seule B_1 a été éclairée (G × 400.000)



(a) (b)

FIGURE V.8

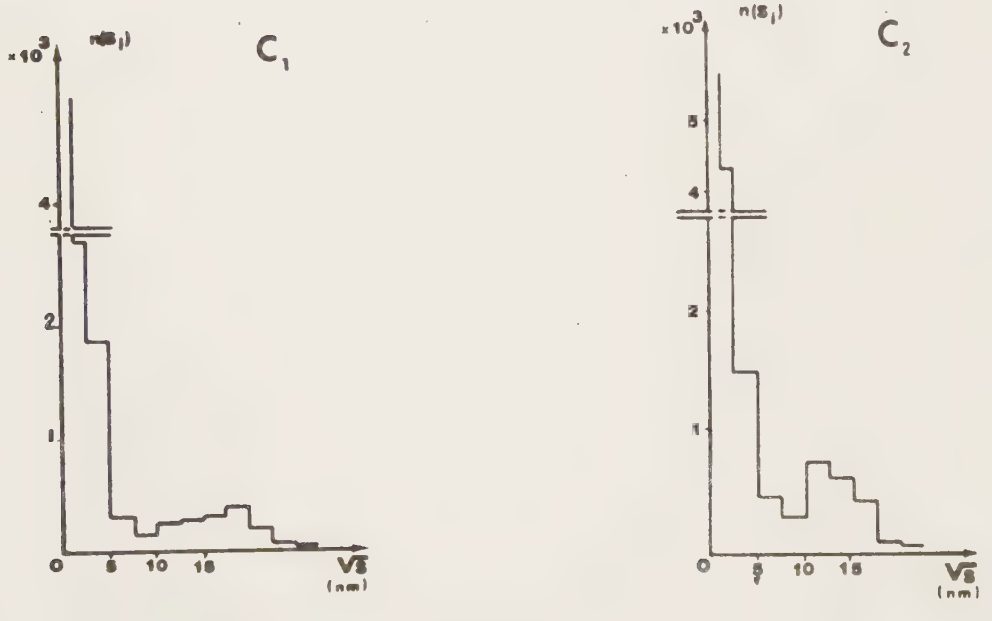
Histogrammes relatifs aux couches B_1 et B_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.9

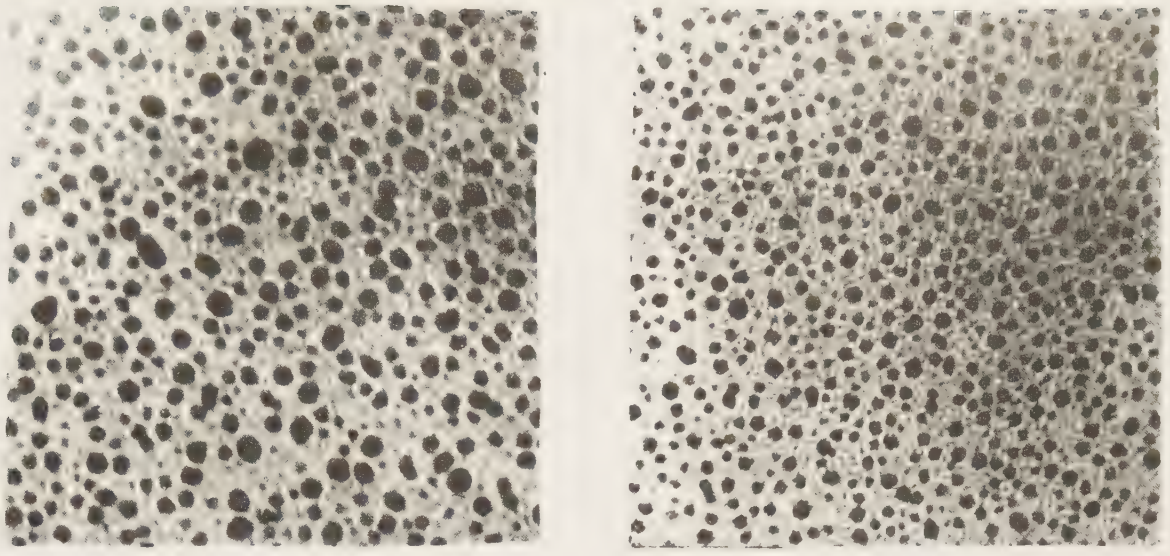
Micrographies des couches granulaires d'argent C_1 et C_2 déposées sur film de carbone . Seule C_1 a été éclairée (G× 400.000)



(a) (b)

FIGURE V.10

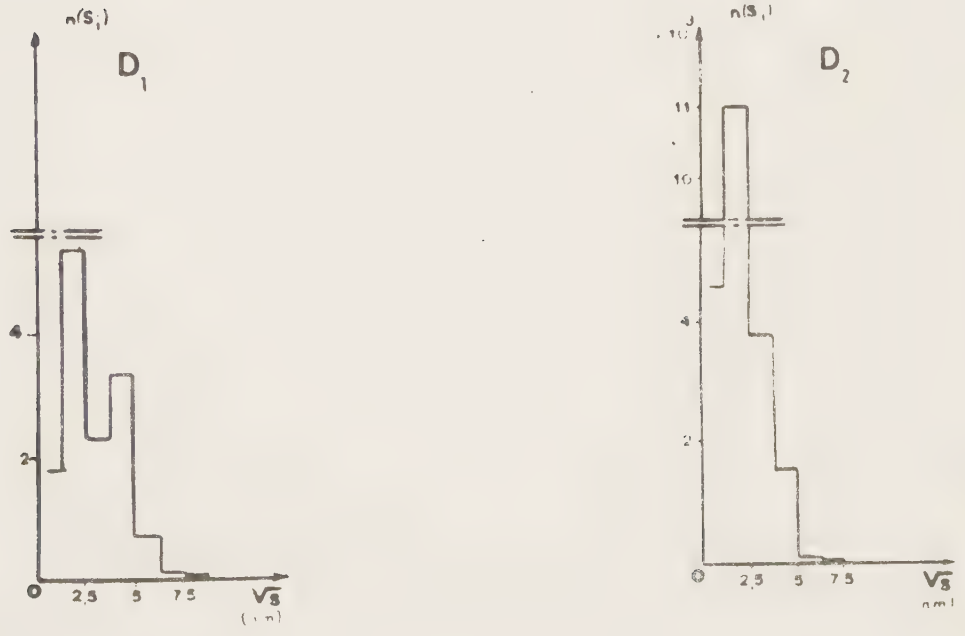
Histogrammes relatifs aux couches C_1 et C_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.11

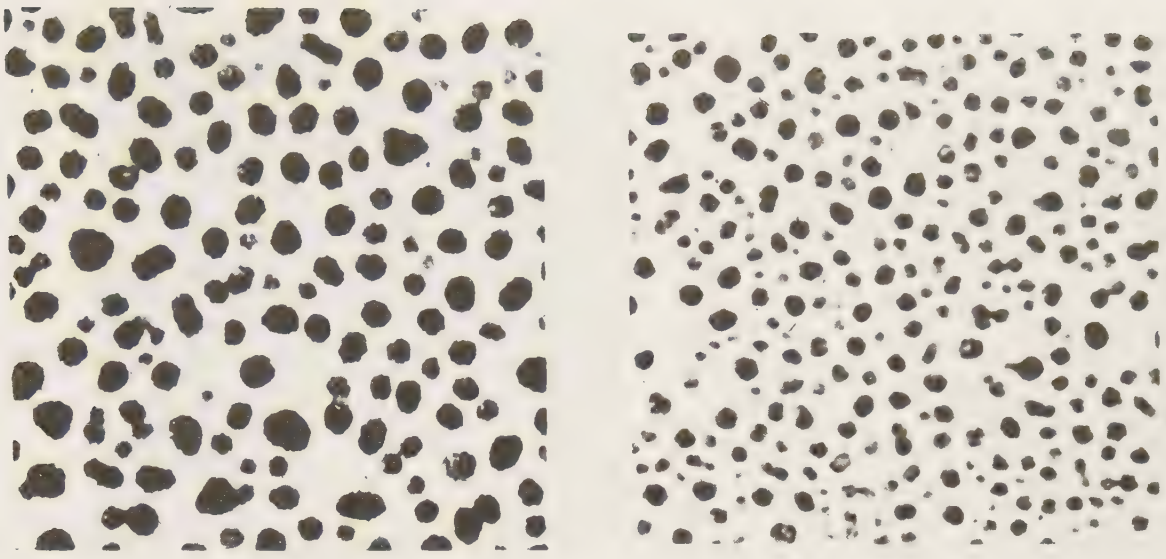
Micrographies des couches granulaires d'argent D_1 et D_2 déposées sur film de carbone . Seule D_1 a été éclairée (G × 400.000)



(a) (b)

FIGURE V.12

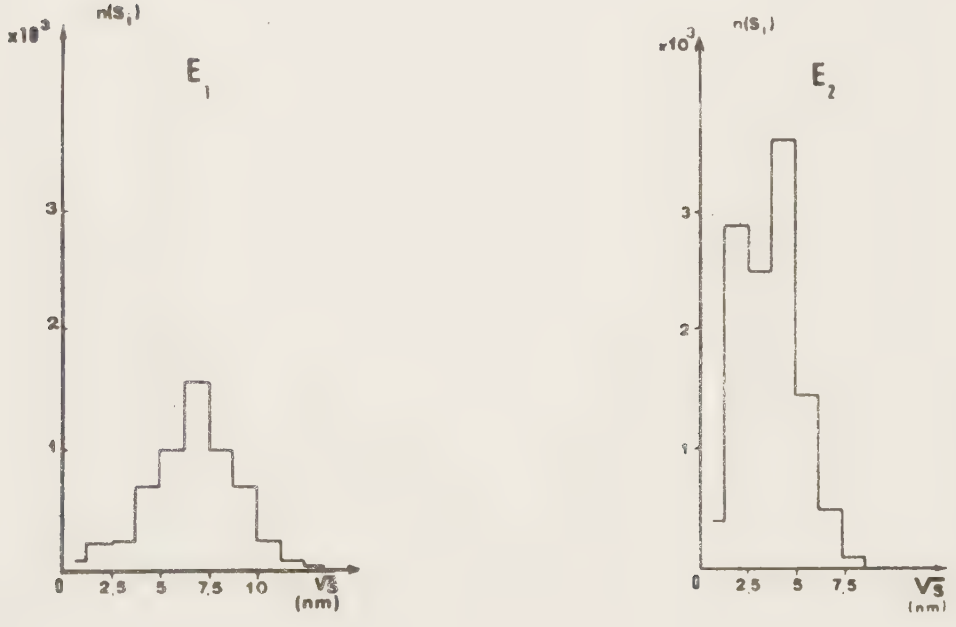
Histogrammes relatifs aux couches D_1 et D_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.13

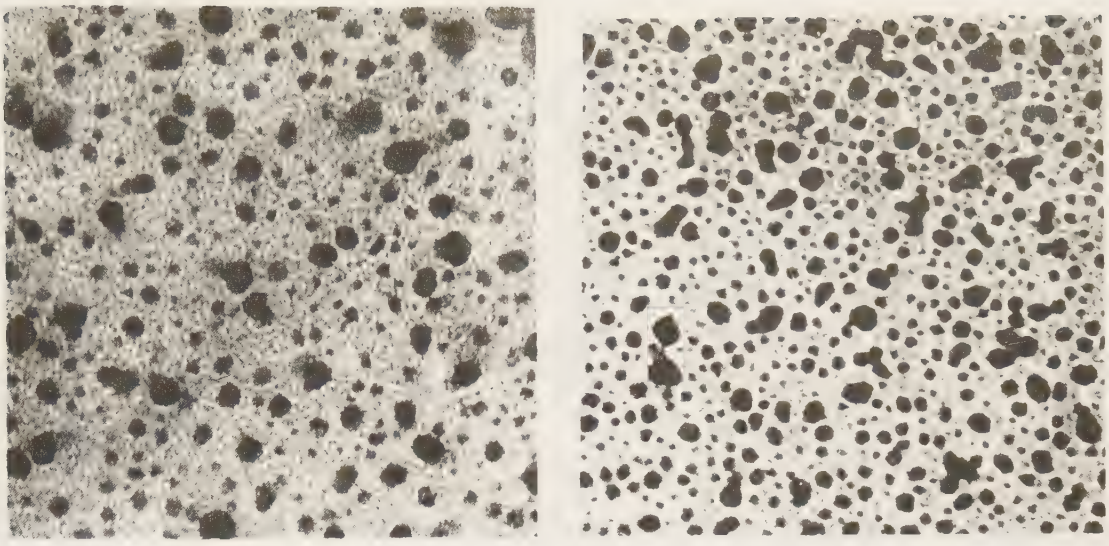
Micrographies des couches granulaires d'argent E_1 et E_2 déposées sur film de carbone . Seule E_1 a été éclairée (G × 400.000)



(a) (b)

FIGURE V.14

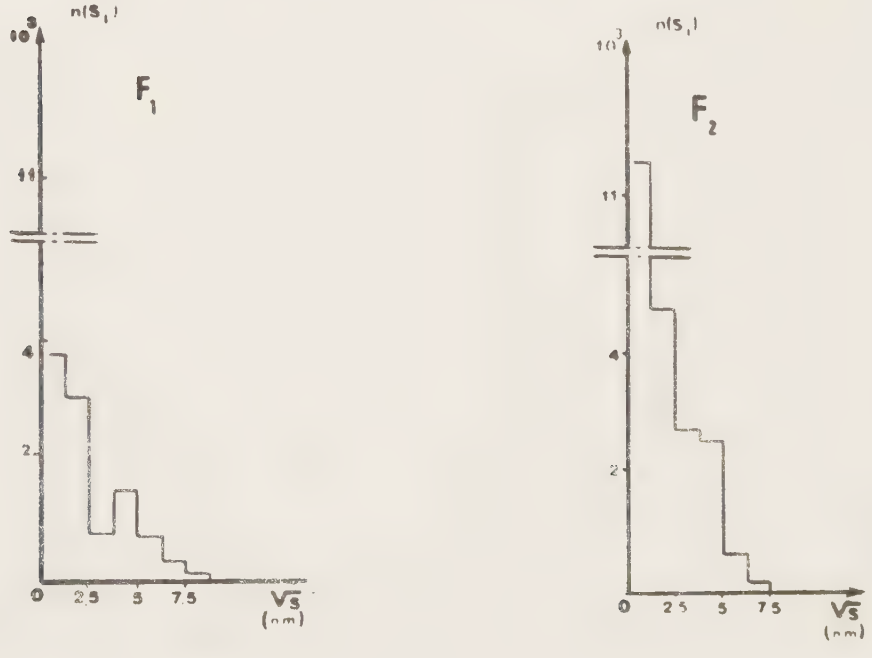
Histogrammes relatifs aux couches E_1 et E_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.15

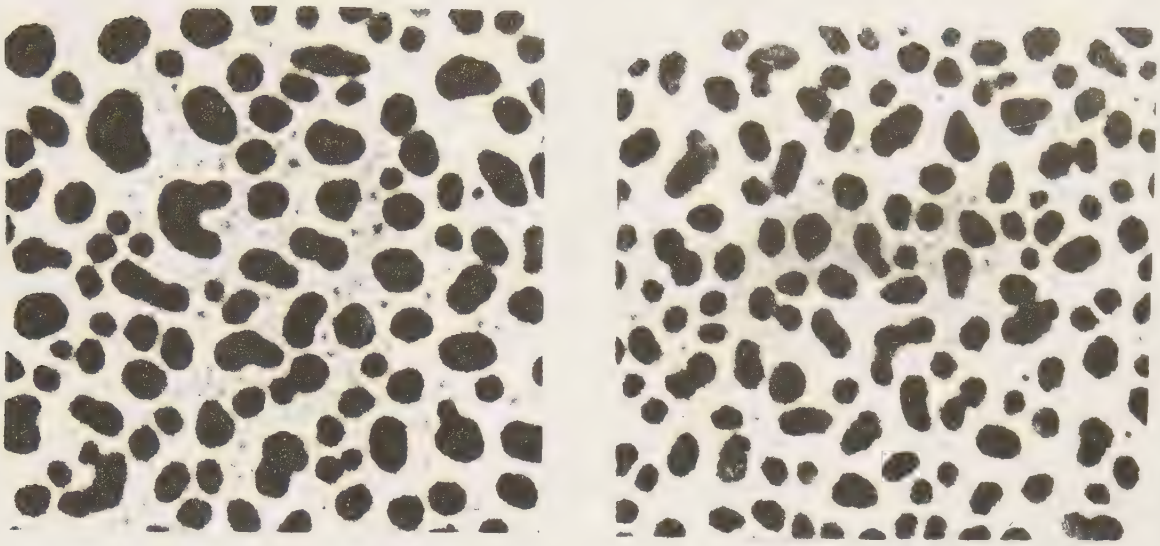
Micrographies des couches granulaires d'argent F_1 et F_2 déposées sur film de carbone . Seule F_1 a été éclairée (G × 400.000)



(a) (b)

FIGURE V.16

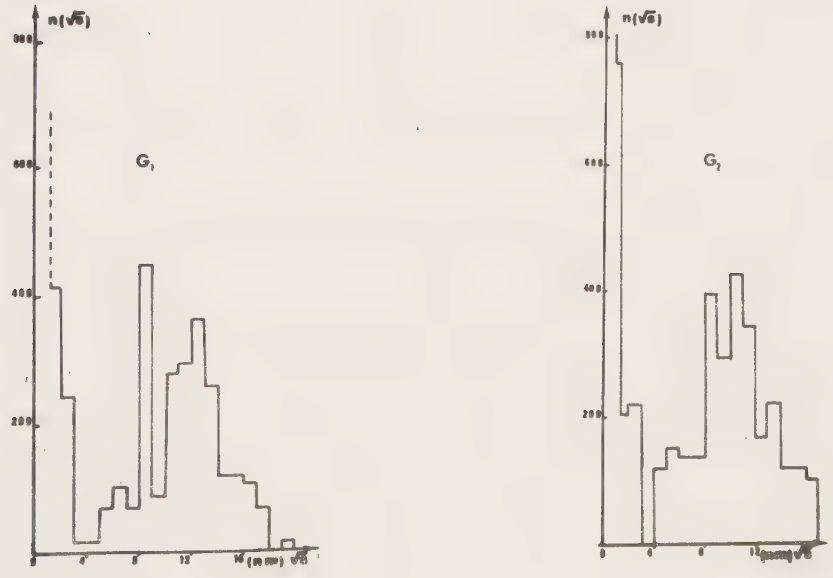
Histogrammes relatifs aux couches F_1 et F_2 . En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.



(a) (b)

FIGURE V.17

Micrographies de couches granulaires d'argent déposées sur film de carbone. Seule celle de la figure 17a a été éclairée pendant 30 secondes, 5 minutes après la projection. L'éclairement infrarouge était de 13000 W/m^2 . Grossissement (G × 416.000) .



(a) (b)

FIGURE V.18

Histogrammes tracés à partir des micrographies des figures 17a et 17b avec des classes de largeur égale à 1 µm. En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.

résultats de ces calculs qui ne portent que sur des moyennes statistiques sont rassemblés dans les tableaux V.I et V.2. L'éclairement infrarouge est égal à 13000 W/m et sa durée à 30 s.

	n_I	$\inf\sqrt{s}_I$	$\sup\sqrt{s}_I$	n_{II}	$(\sqrt{s_{II}})_f$	$(\sqrt{s_{II}})_m$	$n = n_I + n_{II}$	$(\sqrt{s})_m$
couches	gr/μ^2	Å	Å	gr/μ^2	Å	Å	gr/μ^2	gr/μ^2
A_1	2880	16	64	580	318	277	3460	85
A_2	3540	16	64	1500	159	146	5040	84
B_1	3040	I3	25	44I6	70	67	7460	47
B_2		I3			20		I2270	34
C_1	4832	13	75	1440	200	187	6272	70
C_2	6416	13	75	2144	125	143	8560	62
D_1	7380	13	25	7200	50	47	14580	33
D_2		13			25		20860	27
E_1		13			75		5680	82
E_2	3310	13	25	8070	50	50	11380	43
F_1	6742	13	25	3468	50	53	10210	30
F_2		13			< 13		22330	26

TABLEAU V.1

Statistique dimensionnelle des couches A,B,C,D,E,F

Dans le tableau V.2 les symboles utilisés sont les suivants :

S : aire de la projection orthogonale du cristallite sur le substrat

$n(S_i)$: nombre de grains par micromètre carré dont la projection se situe entre les valeurs limites de la classe S_i

e : épaisseur massique du dépôt

t_p : durée de la projection ($t_p = t''_p - t'_p$) avec $t'_p = 0$

v : vitesse de formation de la couche

$\mathscr{E}$: éclairement dans la région spectrale de longueurs d'onde supérieures à 7 m

t_E : durée de cet éclairement ($t_E = t''_E - t'_E$)

$t = t'_E - t''_p$: temps écoulé entre la formation de la couche et l'éclairement

$a = \dfrac{\sum_i n(S_i).\sqrt{S_i}}{\sum_i n(S_i)}$: valeur moyenne de $\sqrt{S_i}$ ou "dimension moyenne"

$\tau = \sum_i n(S_i).S_i$: taux de couverture du substrat par le dépôt

n : nombre total de grains par micromètre carré

ℓ : distance moyenne entre les centres de deux grains voisins . Elle est calculée en supposant ces centres équidistants et situés aux sommets de triangles équilatéraux . On obtient* alors, en utilisant le micromètre comme unité de longueur :

$$(\sqrt{n} - 1)^2 \ \ell^2 \ \frac{\sqrt{3}}{2} = 1$$

La différence $\ell - a$ permet de mieux se représenter le vide qui se creuse entre chaque grain après éclairement.

---

* Pour des grains situés aux sommets de carrés, on aurait :

$$(\sqrt{n} - 1)^2 \ \ell^2 \ \frac{\sqrt{2}}{2} = 1$$

couches	e	t_p	v	$\mathscr{E}$	$t=t''_E-t''_p$	$t_E=t''_E-t'_E$	$a_{//}$	ℓ	$\ell-a$	τ	n
	°A	S	°A/S	W/m^2	mn	S	°A	°A	°A		gr/μ^2
A_1				13000	*	30	85	184	99	0,485	3460
	45	30	1,5								
A_2				0			84	152	68	0,382	5040
B_1				13000	5	30	47	I26	79	0,256	7460
	25	45	0,6								
B_2				0			34	98	64	0,I70	I2270
C_1				13000	60	30	70	173	103	0,535	6270
	35	45	0,8								
C_2				0			62	116	54	0,532	8560
D_1				13000	60×5	30	33	90	57	0,205	14580
	40	10	4								
D_2				0			28	74	46	0,169	20860
E_1				13000	60×7	30	82	143	61	0,330	5680
	50	20	2,5								
E_2				0			37	93	56	0,238	11380
F_1				13000	60×21	30	30	107	77	0,118	10210
	45	30	1,5								
F_2				0			26	72	46	0,190	22330

* pendant la projection

TABLEAU V.2

Moyennes statistiques des paramètres géométriques des couches A, B, C, D, E, F

V.5. INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES

Si l'effet de coalescence d'un éclairement de la couche semble indéniable après ces premières observations, un examen plus minutieux est nécessaire pour montrer que nous sommes là en présence d'une coalescence dynamique.

La seule observation des figures V.5 à V.17, peut d'ores et déjà nous convaincre de la présence de ce mode de coalescence .Nous reviendrons pour cela sur le raisonnement fait au chapitre I, montrant que l'hypothèse d'une seule coalescence statique est incapable d'expliquer ce que nous observons . Contrairement à ce que laisserait prévoir cette dernière, nous constatons en effet sur les couches-test :

a) un recouvrement moins important de la surface du substrat et une diminution de la distance $\overline{\ell}$ entre les centres de grains voisins,

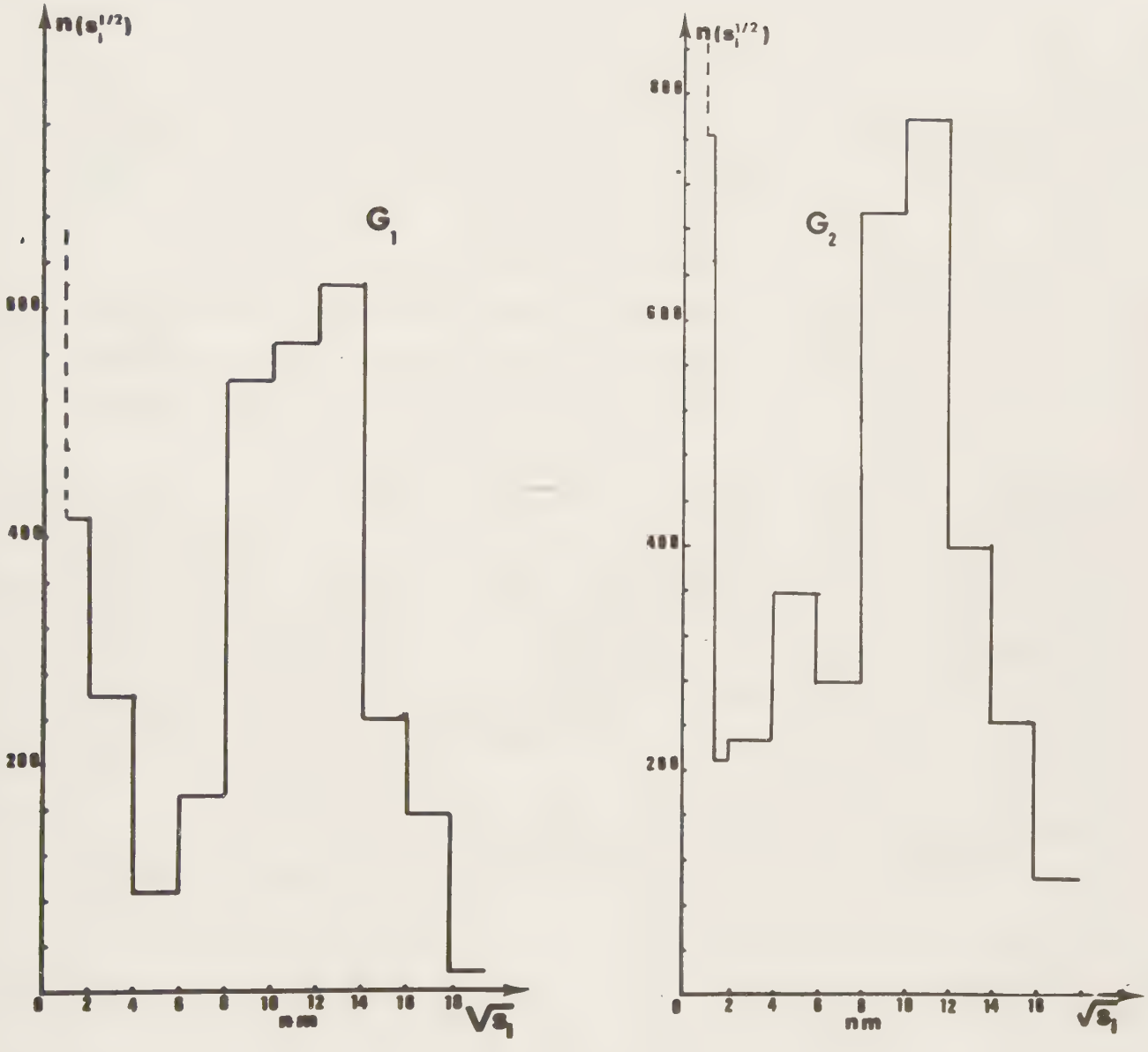
b) l'existence de distributions à deux pics et même l'apparition d'un deuxième pic dans une distribution initialement à un seul pic ou encore la disparition d'un troisième dans une distribution initialement à trois pics (Figures V.17 à V.19),

c) l'apparition d'importantes déformations particulièrement dans la distribution II . Tout d'abord, la dispersion augmente . De plus, certaines classes se remplissent, alors que d'autres de plus grands diamètres se vident . Certaines semblent même se vider presque totalement, inclinant à penser que pour certaines tailles, non des moindres, les grains seraient moins stables que d'autres de tailles plus petites. On remarque, par exemple, sur les figures V.18a et V.18b un effondrement presque total de la classe dont les diamètres sont compris entre 9 et 10 nm alors que le pic entre 8 et 9 augmente légèrement.

Or, comme nous l'avons vu au chapitre I, une coalescence statique devrait se traduire par une croissance homothétique des grains. On devrait donc constater :

a) que le taux de couverture du substrat par les grains observables va en augmentant, tandis que $\overline{\ell}$ ne change pas,

b) que la distribution des grains suivant leur diamètre s'inscrit dans une courbe à décroissance monotone,



(a) (b)

FIGURE V.19

Histogrammes tracés à partir des micrographies des figures 17a et 17b avec des classes de largeur égale à 2 µm. En ordonnée, nombre de grains par micromètre carré en fonction de $\sqrt{s}$.

c) que la distribution se translate sans déformation dans le sens des diamètres croissants.

D'autre part, la présence de petits grains autour de plus gros et la diminution de l'effectif d'une classe alors que celui d'une autre de plus petit diamètre augmente (Figure V.18) semble contraire aux hypothèses d'un transfert atomique d'un grain vers un autre : les atomes sont d'autant plus liés que le grain est plus gros.

L'ensemble plaide donc bien en faveur d'une prédominance du processus de coalescence dynamique . Toutefois pour corroborer ces premières conclusions, nous exploitons à présent les résultats des tableaux V.1 et V.2.

Nous avons vu que, dans le cas d'une coalescence statique consistant en un nourrissement des grains, à partir d'adatomes mobiles sur le support, on devrait observer une augmentation du taux de couverture τ, sans augmentation du nombre n de grains par micromètre carré. Au contraire, si la coalescence dynamique domine, on devrait constater une diminution du nombre n de grains par micromètre carré sans variation sensible du taux de couverture τ.

On peut encore mieux apprécier ces arguments en faveur de l'un ou l'autre de ces processus de coalescence en considérant au lieu de n et τ les fonctions :

$$\bar{a} = \frac{\sum_i n(S_i)\sqrt{S_i}}{\bar{n}} \qquad \bar{\ell} = \frac{\sqrt{2}\,/\,\sqrt{3}}{\sqrt{\bar{n}} - 1}$$

représentant les moyennes statistiques du diamètre de la projection des grains et de leur distance.

La coalescence statique se traduit alors par une augmentation de $\bar{a}_{//}$ sans variation sensible de $\bar{\ell}$. Au contraire, la coalescence dynamique introduit une variation simultanée de ces deux paramètres. De la sorte dans le cas d'une prédominance du premier processus, on devrait observer une diminution de la différence $\bar{\ell} - \bar{a}$. Par contre, compte tenu

des réarrangements avec réduction d'aire interfaciale se produisant lors de la rencontre de deux grains, on devrait observer dans le processus dynamique une augmentation de $\overline{\ell}-\overline{a}$. Ceci est précisément ce que l'on constate sur le tableau V.2.

Nous pouvons donc affirmer que l'éclairement de la couche dans l'infrarouge provoque bien une migration des grains et leur coalescence subséquente.

§§§

RESUME ET CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons calculé les forces d'interaction dipolaire qui existent entre les grains d'une couche métallique très mince ainsi que celle résultant de l'interaction d'un grain avec son substrat . Nous avons montré que ces forces étaient assez importantes pour provoquer la migration de ces grains et favoriser ainsi les phénomènes de coalescence dynamique.

Dans la première partie de notre travail théorique (chapitre II), nous avons montré que les expressions précédemment établies par LIFSHITZ, MAC LACHLAN et autres, pour les forces d'origine électromagnétique s'exerçant entre corps solides, ne pouvaient pas s'appliquer aux microcristallites des couches métalliques très minces . Ces théories, en effet, prennent pour base les hypothèses suivantes :

- la profondeur de pénétration des ondes électromagnétiques est faible devant les dimensions de ces solides, considérés ici comme semi-infinis.

- le rayon de courbure des faces en regard est très supérieur à leur distance.

- ces solides sont supposés isolés dans l'espace par le vide ou un fluide homogène.

Or, aucune de ces hypothèses n'est acceptable dans le cas de dépôts granulaires.

La théorie que nous avons proposée dans le chapitre III tient compte au contraire des faits suivants :

1) les dimensions des grains et leur distance sont nettement plus petites que la longueur d'onde du champ électromagnétique agissant . On peut, par conséquent, admettre l'uniformité du champ électrique au voisinage immédiat d'un grain.

2) la forme des grains et l'interaction du reste de la couche avec chacun d'eux entraînent une anisotropie de la polarisabilité.

3) la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction par les dimensions du grain modifie la permittivité du métal qui devient très différente de celle du métal massif. De plus, la théorie des images électriques permet de mettre en évidence l'influence du substrat sur les forces calculées.

Dans ces conditions, les grains étant assimilés à des ellipsoïdes de révolution autour d'un axe perpendiculaire au plan du substrat, on peut dans l'hypothèse de l'équipartition de l'énergie électromagnétique, ramener la polarisation d'un grain à trois composantes normales non correlées . De cette manière, il est possible de considérer ces forces comme résultant de l'interaction dipolaire des moments de même direction. Leur composante latérale a pour origine les oscillations électromagnétiques au point zéro et le rayonnement d'équilibre thermodynamique. On doit donc en fait considérer deux forces latérales : l'une F_o est indépendante de la température, l'autre F_T varie comme la puissance quatrième de cette dernière. Une troisième, F_E peut être produite par un éclairement de la couche . Celle-là varie comme le carré de cet éclairement.

Cette théorie, appliquée à des couches très minces d'argent sur substrat de carbone, a fait apparaître, dans la distribution spectrale de la force latérale agissant sur un grain, des composantes spectrales attractives et d'autres répulsives . La force résultante qui est attractive est suffisante pour expliquer les phénomènes de coalescence que nous avons observés avec R. FAURE lors des mesures d'adhésion (chapitre I.6).

Elle nous a également permis de calculer la force d'interaction agissant normalement au support (chapitre V). L'étude des composantes spectrales de cette force a montré que, dans le cas d'un dépôt d'argent sur du carbone, leur résultante est répulsive, ce qui peut expliquer la grande mobilité de l'argent.

Pour essayer de mettre en évidence une origine électromagnétique des forces de coalescence, nous avons étudié expérimentalement l'action de F_E . Seul, en effet, le champ électromagnétique dû à l'éclairement de la couche peut être éliminé ou contrôlé expérimentalement pendant ou après la formation de cette couche.

Nous avons donc réalisé un appareillage permettant d'obtenir par évaporation thermique et condensation, un dépôt granulaire sans que celui-ci soit soumis au rayonnement électromagnétique de la cellule évaporatrice. Avec cet appareillage, nous avons pu mettre en évidence des phénomènes de coalescence, en éclairant la couche par une lampe émettrice d'infrarouge pendant sa formation, puis cinq minutes, une heure, cinq heures, sept heures et vingt et une heures après. L'absence d'atténuation de ces phénomènes de coalescence nous a confirmé les interprétations des différents histogrammes ainsi obtenus . Ceux-ci nous ont en effet conduits à admettre que l'on se trouve en présence d'une coalescence dynamique plutôt que statique.

L'éclairement des couches par une source pauvre en infrarouge mais riche en ultraviolet ne nous a jamais permis d'obtenir des phénomènes de coalescence. Ceci se comprend si l'on considère que c'est seulement dans l'infrarouge que la grande permittivité du métal à l'état divisé peut fournir des forces appréciables pour des champs relativement faibles. L'utilisation de ce spectre d'éclairement nous a imposé un contrôle de la température de la couche et de son substrat pour nous assurer que l'accroissement de la coalescence ne résultait pas d'une simple activation thermique . L'élévation de température n'ayant jamais excédé vingt degrés pour des durées d'éclairements nettement supérieures à celle de nos expériences, nous pouvons écarter cette éventualité . L'influence prépondérante du spectre infrarouge, dans la force F_E liée à l'éclairement, que nous avions théoriquement prévue, s'est trouvée pleinement confirmée par les faits expérimentaux . Ceci montre l'importance des forces d'interaction électromagnétique dans les phénomènes de coalescence dynamique observés dans les couches métalliques granulaires.

§§§

ANNEXE A-1

CALCUL APPROCHE DE LA SOMME $\vec{S}_j(N) = \sum_{k=1}^{N} r_{jk}^{-5}\, r_{jk}$

$\vec{S}_j(N)$ est théoriquement la somme géométrique au centre G_j d'un grain de tous les vecteurs $\vec{r}_{jk}$ de l'ensemble plan des centres G_k des grains d'une couche très mince.

En fait, comme nous le verrons en Annexe A-2, la décroissance de ces vecteurs avec r_{jk}^{-}, nous permet de ne considérer que les N plus proches voisins du grain de centre G_j. Nous supposerons pour alléger les calculs, que la distribution des N points G_k autour de G_j est celle représentée sur la figure A-1. Cette distribution de centre O, admet pour axe de symétrie Ox, la ligne des centres G_jG_1 des deux grains les plus proches. Pour des raisons de symétrie, cette somme $\vec{S}_j$ a le sens et la direction du vecteur $\overrightarrow{OG}_j = \vec{u}_1$. On peut donc écrire :

$$\vec{S}_j(N) = \sum_{k=1}^{N} r_{jk}^{-5}\, \vec{r}_{jk} = \sum_{k=1}^{N} (\ell - \Delta\ell \cos\beta_k)^{-4} \cos\beta_k\, \vec{u}_1$$

$$\simeq \sum_{k=1}^{N} (\ell^{-4} + 4\ell^{-5}\, \Delta\ell \cos\beta_k) \cos\beta_k\, \vec{u}_1$$

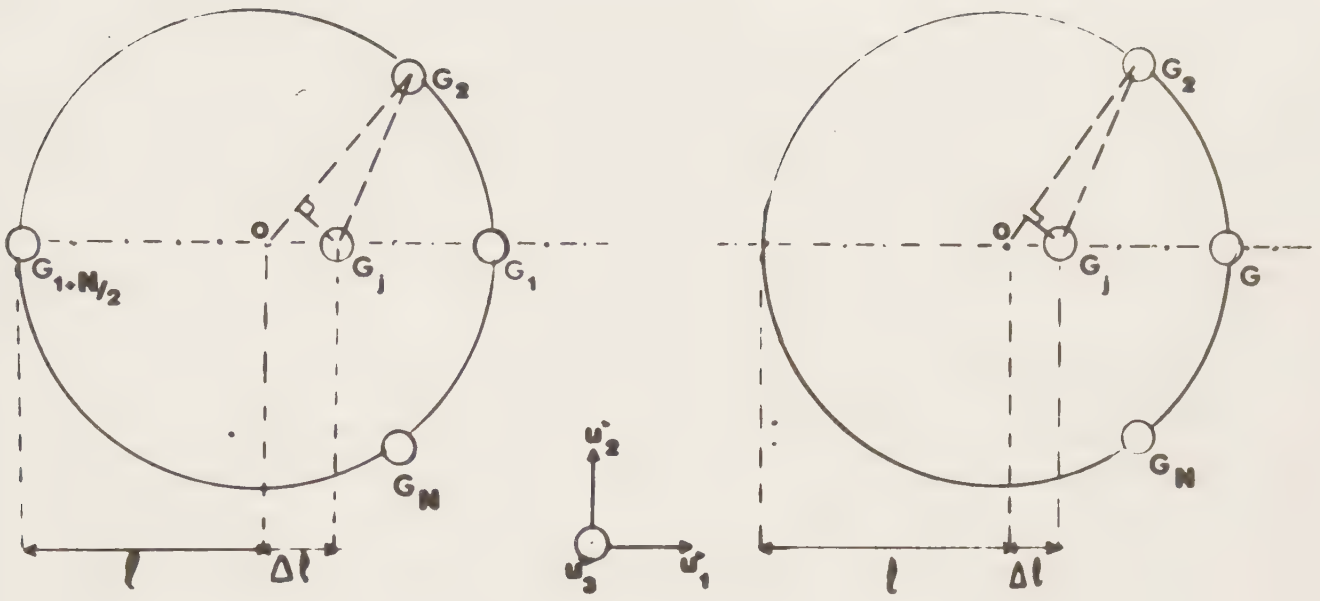
Pour $\Delta\ell \ll \ell$, on peut confondre β_k et $(\overrightarrow{OG}_j , \overrightarrow{OG}_k)$ et écrire donc $\beta_k = 2\pi\frac{k-1}{N}$

On a alors :

$$\vec{S}_j(N) = \vec{u}_1\, \ell^{-4} \sum_{k=1}^{N} (\cos 2\pi\tfrac{k-1}{N} + 4\,\tfrac{\Delta\ell}{\ell} \cos^2 2\pi\tfrac{k-1}{N}) = 4\vec{u}_1\, \ell^{-4}\, \tfrac{\Delta\ell}{\ell} \sum_{k=1}^{N} \cos^2 2\pi\tfrac{k-1}{N}$$

Soit :

$$1 \quad \vec{S}_j(N) = 4\vec{u}_1\, \ell^{-4}\, \tfrac{\Delta\ell}{\ell} \left(\tfrac{N}{2} + \sum_{k=1}^{k=N} \tfrac{1}{2} \cos 4\pi\tfrac{k-1}{N}\right) = 2\,N\,\ell^{-4}\, \tfrac{\Delta\ell}{\ell}\, \vec{u}_1$$



On vérifie aisément que la projection de $\vec{S}_j(N)$ sur la direction de $\vec{u}_2$ est nulle . On peut en effet écrire :

$$\underline{2} \quad \vec{u}_2 \cdot \vec{S}_j(N) = \sum_{k=1}^{N} (\ell^{-4} + 4\ell^{-5}\,\Delta\ell\,\cos\beta_k)\sin\beta_k = \ell^{-4}\sum_{k=1}^{N}(\sin\beta_k + 2\frac{\Delta\ell}{\ell}\sin 2\beta_k$$

$$= \ell^{-4}\left[\sum_{k=1}^{N}\sin\frac{2\pi(k-1)}{N} + 2\frac{\Delta\ell}{\ell}\sum_{k=1}^{N}\sin\frac{4\pi(k-1)}{N}\right] \quad \text{pour} \quad \beta = 2\pi(k-1)/N$$

Cette expression 1 permet de calculer pour chaque valeur de N la norme de $\vec{S}_j(N)$ **dans la mesure où N peut être limité au nombre de plus proches voisins.**

Si dans le cas théorique d'une distribution de grains équidistants, N doit être égal à 6, on constate en fait qu'en raison d'inégalités locales du diamètre des grains et de leur distance, des valeurs différentes de 6 peuvent être observées sur les micrographies. **Toutefois, l'examen de nombreuses micrographies nous a montré que la valeur moyenne de ce nombre reste, à l'unité près, égale à 6.**

§§§

ANNEXE A-2

ERREUR COMMISE EN NE CONSIDERANT QUE L'ACTION EXERCEE SUR UN GRAIN PAR CEUX DE SON VOISINAGE IMMEDIAT.

Pour évaluer l'erreur commise sur la somme $S_j = \Sigma\, r_{jk}^{-5}\, \vec{r}_{jk}$ en ne considérant que les N_1 premiers voisins répartis sur un cercle (C_1) de rayon ℓ, nous supposons les grains restants, également répartis à égale distance, sur des cercles (C_n) concentriques à (C_1). Le rayon de ce cercle (C_n) est égal à $n\ell$. Il lui correspond une résultante :

$$\vec{S}_j(N_n) = 2\, N_n\, (n\ell)^{-4}\, \frac{\Delta\ell}{n\ell}\, \vec{u}_1$$

L'équidistance des grains impose $N_n < \frac{2\pi n\ell}{\ell} = 2\pi n$

On a donc :

$$\vec{S}_j(N_n) < \frac{4\pi}{(n\ell)^4}\, \frac{\Delta\ell}{\ell}$$

avec $n < \frac{D}{\ell}$, D étant le diamètre de la grille de microscopie électronique support de la couche.

Pour l'ensemble de celle-ci, on aura alors :

$$S_j < \sum_1^{D/\ell} \frac{4\pi}{\ell^4}\, \frac{\Delta\ell}{\ell}\, \frac{1}{n^4} < 4\pi\, \ell^{-4}\, \frac{\Delta\ell}{\ell} \sum_1^{\infty} \frac{1}{n^4} = 4\pi\ell^{-4}\, \frac{\Delta\ell}{\ell}\, \zeta(4)$$

La série de RIEMANN $1/n^{\alpha}$, étant convergente pour $\alpha > 1$, cette somme S_j est finie.

Sachant que la somme de RIEMANN a pour expression /140/

$$\zeta(2p) = (-1)^{p-1}\, \frac{2^{2p-1}\, \pi^{2p}\, \beta_{2p}}{(2p)!}$$

β_{2p} étant le nombre de BERNOUILLI d'indice 2p, on obtient alors :

$$\frac{\Delta S_j}{S_j} = \frac{S_j - S(N_1)}{S_j} = 1 - \frac{S(N_1)}{S} = 1 - \frac{1}{\zeta(4)} = 1 - \frac{1}{\pi^4/90}$$

Soit $$\frac{\Delta S_j}{S_j} = 0{,}076 < 10\ \%$$

§§§

BIBLIOGRAPHIE

/1/ FAURE R. & G. DESROUSSEAUX
C.R.A.S. Paris Série B 270, 967-969 (1970)

/2/ FAURE R.
Thèse de Doctorat d'Université, Marseille (1970)

/3/ FAURE R., A. CARLAN, J. CREBASSA, G. DESROUSSEAUX, B. ROBRIEUX
Thin Solid Films, 9, 329-339 (1972)

/4/ FRANCK F.C. and J.H. VAN DER MERWE
Proc.Roy.Soc. A 198, 205-216 (1949) et A 200, 125 (1949)

/5/ STRANSKI I.N. & L. KRASTANOV
Akad. Wiss. Wien. Math. Naturwiss. 145, 797 (1938)

/6/ BECKER R. & W. DÖRING
Ann. Phys. 5, 24, 719 (1935)

/7/ VOLMER M.
"Kinetic der Phasenbildung"Steinkopff, Dresden and Leipzig (1939)
avec WEBER Z.Phys.Chem. 119, 277 (1925)

/8/ FRENKEL J.
"Kinetic Theory of Liquids" Oxford University Press London (1946)

/9/ BURTON W.K., N. CABRERA & F.C. FRANCK
Philosophical Transaction of the R.Soc. A 243, 299-358 (1951)

/10/ BAUER E.
Z.f. Kristallogr. 107, 1956 ; 110,372 (1958) ; 110,395 (1958)

/11/ WALTON D.
J. Chem. Phys. 37, 1282 (1962) ; Phil.Mag. 7, 1671 (1962)

/12/ HIRTH J.P. & G.M. POUND
"Condensation and evaporation, Nucleation and Growth kinetics"
Pergamon Press, London, 475-499 (1963)

/13/ MAYER H., NOSSEK, H. GOBRE
Conférences de Marseille (Mai-Juin 1964)

MAYER H., H. GOBRE
Conférences de Marseille (Mai-Juin 1964)

/14/ DIXIT(K.R)
Proc. of Int. Symposium on Thin Film Physics, GÖTTINGEN-CLAUSTHAL,33 (1965)

/15/ CINTI R.C.
Congrès International sur les Couches Minces, Cannes (1970)
Comptes-rendus des travaux par S.F.I.T.V. 179

/16/ BASSET G.A.
Proc.Europ.Reg.Conf.on Electron.Micr.Delft, 1, 270 (1960)

/17/ BASSET G.A.
Cinefilm Condensation of Ag on MoS_2 - University of Bristol

/18/ BASSET G.A.
"Condensation and Evaporation of Solids" Gordon and Breach, N.Y. (1962)
Proc. Internat. Symp. on Condensation and Evaporation of Solids, Dayton, 599 (1962)

/19/ BAUER E., K. GREEN, K.M. KUNZ, H. POPPA
Proc. of the Symposium on Thin Film Physics - GÖTTINGEN-CLAUSTHAL 135 (1965)

/20/ POPPA H.
J.Appl.Physics, 34,2518 (1963)

/21/ POPPA H.
Proc. 5th Intern. Cont. Electron Microscopy, Philadelphia (1962) article G.G. 14

/22/ PASHLEY D.W. and M.J. STOWELL
Proc. 5th Intern. Cont. Electron Microscopy, Philadelphia (1962) article G.G. 1

/23/ STOWELL M.J.
J. Appl. Phys. 34, 2515 (1963)

/24/ MAC LAUCHLAN T.A., R.S. SENNET, G.D. SCOTT
Can. J. Res. 28 A, 530 (1950)

/25/ POPPA H.
Z. Naturforsh. 19a, 835 (1964)

/26/ PASHLEY D.W., M.J. STOWELL, M.H. JACOBS and T.J. LAW
Phil.Mag. 10, 127 (1964)

/27/ POPPA H.
Trans. 9Th Nat. Vacuum Symposium A.V.S., 21 (1962)

/28/ COOPERSMITH B., A.E. CURZON, K. KIMOTO and N.D. LISGARTEN
Proc. of Int. Symposium on Thin Film Physics- GÖTTINGEN-CLAUSTHAL 83 (1965)

/29/ POCZA J.F.
Proc. of the Sec. Coll. on Thin Film, 93-108 (1967)

/30/ DOVE D.B.
J. Appl. Phys., 35, 2785 (1964)

/31/ CHOPRA K.L.
J.Appl. Phys., 37, 2249-2254 par ex. (1966)

/32/ SKOFRONICK J.G. and W.B. PHILLIPS
J.Appl. Phys. 38, 4791 (1967)

/33/ PHILLIPS W.B., E.A. DESLOGES and J.G. SKOFRONICK
J.Appl. Phys. 39, 3210-3218 (1968)

/34/ MASSON A. J.J. METOIS & R. KERN
Adv. in Epitaxy and Endotaxy V.E.B. Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 103-127 (1971)

/35/ CHAKRAVERTY B.K.
Proc. of the Sec. Coll. on Thin Films- GÖTTINGEN, 109 (1967)

/36/ CHAKRAVERTY B.K.
J. Phys.Chem. Solids, 28, 2401-2412 (1967) et 28, 2413-2421 (1967)

/37/ ZINSMEISTER G.
Proc. of Int. Symposium of Thin Film Physics -GÖTTINGEN-CLAUSTHAL 33 (1965)
Thin Solid Films, 4, 363-386 (1969)

/38/ DOLGUSHIN
Opt. i Spektrosk. S.S.S.R. 19, 519-23 (1963)

/39/ CABRERA N.
Coll. Int. du C.N.R.S. n° 122 Paris, 205, (1963)

/40/ SEARS G.W. & J.B. HUDSON
J. Chem. Phys. 39, 2380 (1963)

/41/ HILL R.M.
Thin Solid Films, 1, 241-244 (1967)

/42/ CHOPRA K.L.
J. Appl. Phys., 37, 2243 (1966)

/43/ LEBAS I.
Thèse, Rouen (1971), réf. C.N.R.S. AO 5182

/44/ MASSON A., J.J. METOIS, R. KERN
Surf. Sci. 27, 463-482 (1971)

/45/ METOIS J.J., M. GAUCH, A. MASSON, R. KERN
Surf. Sci., 30, 43-52 (1972)

/46/ MASSON A.
Thèse Sci. Phys. (Microfilm CNRS n° I97I), Marseille (I970)

/47/ KERN R., A. MASSON, J.J. METOIS
Surf. Sci., 27, 483-498 (1971)

/48/ WITT R.K.& S.T. MOSES
Ind. Eng. Chem., 41, 2334 (1949)

/49/ EISNER E.
J. Acoust. Soc. Am. 35, 1367 (1963)

/50/ LONDON F.
Z.f. Physik, 62, 245 (1930) ; Z. Physik Chem. B 11, 222 (1930); Trans.Far. Soc., 33, 8 (1937) avec EISENSCHITZ , Zeits. f. Physik, 60, 491 (1930)

/51/ KEESOM W.H.
Phys. Z., 22, 129 (1921)

/52/ DEBYE P.
Phys. Z., 21, 178 (1920)

/53/ FALKENHAGEN H.
Physik Z., 23, 87 (1922)

/54/ MARGENAU H.
Rev. Mod. Phys.Phys. 11, 1-35 (1939)

/55/ SLATER J.C. & J.G. KIRKWOOD
11, 1, (1939)

/56/ PITZER K.S.
Advanc. Chem. Phys., 2, 59, (1959)

/57/ SALEM L.
Mol. Phys., 3, 441 (1960)

/58/ AXILROD B.M. & E. TELLER
J. Chem. Phys., 11, 299 (1943)

/59/ AUB M.R. & S. ZIENAU
Proc. Roy. Soc. A 257, 464-476 (1960)

/60/ KESTNER N.R. & O. SINANOGLU
J. Chem. Phys., 38, 1730 (1963)

/61/ LINDER B.
J. Chem. Phys., 40, 2003 (1964)

LINDER B. & D. HOERNSCHEMEYER
J. Chem. Phys., 40, 622 (1964)

/62/ MAC LACHLAN A.D.
Mol. Phys., 6, 423 (1963)

/63/ NIJBOER B.R.A. & H.J. RENNE
Chem. Phys. Letters, 2, 35 (1968)

/64/ RENNE H.J.
Physica, 53, 193 (1971) et 56, 125 (1971) avec NIJBOER B.R.A., Chem. Phys. Letters, 1, 317 (1967)

/65/ LIFSHITZ E.M.
29, 94 (1955) Soviet Physics J.E.T.P. 2, 73 (1956)

/66/ SPARNAAY M.J.
Physica, 25, 217 (1959) et 24, 751 (1958)

/67/ BRADLEY R.S.
Phil. Mag., 13, 353 (1932)

/68/ DE BOER J.H.
Trans. Far. Soc., 32, 10 (1936) avec G. HELLER, Physica IV n°10, 1045-1057 (1937)

/69/ HAMAKER H.C.
Physica, 4, 1058 (1937)

/70/ BARDEEN J.
Phys. Rev., 58, 727 (1940)

/71/ CASIMIR H.B.G.
Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap, B 51, 793 (1948)
J. de Chimie Phys., 46, 407 (1949)

/72/ DZYALOSHINSKII I.E., E.M. LIFSHITZ & L.P. PITAEVSKII
Adv. in Physics, 10, 165 (1961)

/73/ VAN KAMPEN N.G., B.R.A. NIJBOER & K. SCHRAM
Phys. Letters, 26 A, 307 (1968)

/74/ RICHMOND P. & B.W. NINHAM
J.Phys. : Solid St. Phys., 4, 1988 (1971)

/75/ GERLACH E.
Phys. Rev. B 4, 393 (1971)

/76/ OVERBEECK J.Th.G. & A. VAN SILFHOUT
Proc. of Symposium held at the Pontifical Acad. of Sci. in Rome, 18-23 April (1966)

/77/ TABOR D. & R.H.S. WINTERTON
Nature (G.B.) 219, 1120-1121 (1968)
Proc. Roy. Soc. (London) 312, 435-450 (1969)

/78/ BÖHME G., W. KLING, H. KRUPP, H. LANGE & G. SANDSTEDE
Z. Angew. Phys., 16, 486 (1964) et avec WALTER, Z. Angew. Phys., 19, 265 (1965)

/79/ WITTMAN F., H. SPLITTGERBER & K. EBERT
Z.f. Physik, Dtsch 245, 354-360 (1971)

/80/ OVERBEEK J.Th.G. *dans Colloid Science (éditeur H.R. KRUYT):Vol I Elsevier Amsterdam, 105 (1948)*

/81/ CASIMIR H.B.G. & D. POLDER
Phys. Rev., 73, 360 (1948)

/82/ POWER E.A.
Intructory Quantum Electrodynamics, Longmans London, 95 (1964)

/83/ DZYLOSHINSKII I.E.
Soviet Physics, J.E.T.P., 3, 977 (1957)

/84/ POWER E.A. & S. ZIENAU
Nuovo Cimento, 6, 7, (1957)

/85/ MAC LACHLAN A.D.
Proc. Roy. Soc., A 271, 387 (1963)

/86/ FEINBERG G. & J. SUCHER
Phys. Rev., 2, 2395-2415 (1970)

/87/ MAC LACHLAN A.D.
Proc. Roy. Soc., A 274, 80 (1963)
Disc. Faraday Soc., 40, 239 (1965)

/88/ HARGREAVES C.M.
Proc. Kon. Ned. Akad. Welenschap, B 68, 231 (1965)

/89/ RYTOV C.M.
Theory of Electrical Fluctuation and Thermal Radiation, Acad. Sci. USSR, (1953) Translated for U.S. Air Force- CAMBRIDGE, Research Centre Bedford

/90/ MOTT N.F. & H. JONES
Metals and Alloys (Dover) 110 à 112

/91/ PITAEVSKII L.P.
Zhur. Eks. Theor. Fiz., 37, 577 (1959) Soviet Phys. J.E.T.P., 10, 408 (1959)

/92/ KIHARA T. & N. HONDA
J. Phys. Soc. Jap., 20, 15 (1965)

/93/ RICHMOND P. & B. NINHAM
J. Coll. Int. Sci., 40, 406 (1972)

/94/ KATTAWAR G.W. & M. EISNER
J. Chem. Phys., 44, 863 (1965)

/95/ LANGBEIN D.
J. Phys. Chem. Solids, 32, 1657 (1971)

/96/ LANGBEIN D.
Phys. Kond. Nature, 15, 61 (1972)

/97/ MAVROYANNIS C. & M.J. STEPHEN
Mol. Phys., 5, 629 (1962)

/98/ MAC LACHLAN A.D.
Molec. Phys. (G.B.) 7, 381 (1964)

/99/ PROSEN E.J.R. & R.G. SACHS
Phys. Rev., 61, 65 (1942

/100/ MAVROYANNIS C.
Mol. Phys. (G.B.) 6, 593 (1963)

/101/ KRUPP H.
Advances Coll. Int. Sci. 1, 111 (1967)

/102/ DAVID E.
Zeits. für Physik, 114, 389 (1939)

/103/ DESROUSSEAUX G.
Journal de Physique, 33, 401 (1972)

/104/ CALLEN H.B. & T. WELTON
Phys. Rev. 83, 34-40 (1951)

/105/ LANDAU L. & E.M. LIFSHITZ
Electrodynamique des Milieux Continus (Mir)

/106/ CARLAN A.
Thèse, Marseille (1969) n° AO 3461
Ann. de Phys., 4, 5 (1969)

/107/ NORDHEIM L.
Act. Sci. et Ind. n° 131, Herman Paris (1934)

/108/ LANDAU L. & E.I. LIFSHITZ
Electrodynamique des Milieux Continus (Mir) Moscou, 35-42 (1969)

/109/ DURAND E.
Electrostatique MASSON Paris (1964) II, 174, 180, 415 et III, 240-244

/110/ BOUSQUET P.
C.R.A.S., B 266, 505-508 (1968)

/111/ YAMAGUCHI S.
J.Phys. Soc. Japan, 15, 1577 (1960)

/112/ DURAND E.
Electrostatique, MASSON et Cie, Paris, II, 199, III, 229-230 (1964)

/113/ DESROUSSEAUX G.
C.R.A.S. (Paris), Série B 270, 1062 (1970)

/114/ DESROUSSEAUX G.
C.R.A.S. (Paris), Série B 275, 697 (1972)

/115/ KNIGHT M.J. & K.N. JHA
Thin Sold Films, 2, (1968)

/116/ DESROUSSEAUX G., J.P. DUSSAULCY, B. ROBRIEUX
C.R.A.S.,(Paris) B 275 247 (1972)

/117/ DESROUSSEAUX G., J.P. DUSSAULCY, R. FAURE, B. ROBRIEUX
Thin Solid Films (1973) (sous presse)

/118/ CARLAN A. & G. DESROUSSEAUX
Thin Solid Films , 17, 237 (1973)

/119/ DESROUSSEAUX G. & A. CARLAN
(sous presse)

/120/ BENNET H.E. & J.M. BENNET
Proc. Int. Coll. Paris, Ed. ABELES, 175-188 (1965)
BENNET J.M. & E.J. ASHLEY
Appl. Optics, 4, 221-224 (1965)

/121/ SCHOPPER H.
Zeits. Für Physik, 130, 265 et 565 (1951) et 131, 146 et 215 (1952)

/122/ PHILIP R & J. TROMPETTE
C.R.A.S. 241, 627 (1955)

/123/ REALE C.
Infrared Physics, 16, 173 (1970)

/124/ SCHULZ L.G.
Suppl. Phil. Mag., 6, 102 (1957) et J.Opt.Soc.Am.,44,357 (1954)

/125/ SCHULZ L.G. & F.R. TANGHERLINI
J. Opt. Soc. Am., 44, 357 (1954)

/126/ ROBERTS S.
Phys. Rev., 118, 1509 (1960)

/127/ ROBIN S.
Proc. Int. Coll. Paris, Ed. ABELES, 202-210 (Sept. 1965)

/128/ EHRENREICH H. & H.R. PHILIPP
Phys. Rev., 128, 1622 (1962)

/129/ LEVY-MANHEIM C. & J. MEHRING
C.R.A.S. Paris, Série B, 263, 1033 (1966)

/130/ TAFT E.A. & H.R. PHILIPP
Phys. Rev., 138, A 198 (1965)

/131/ COMPTON (A.H. & S.K. ADDISON
X-Rays in theory and experiment. D. VAN NOSTRAND Company N.Y. (1963)

/132/ CREBASSA J.
C.R.A.S. Paris, Série B 274, 498-501 (1972)

/133/ DEVOS J.C.
Physica, 20, 690 (1954)

/134/ MARCUS R.B. & W.B. JOYCE
Thin Solid Films, 7, R3-R6 (1971)

/135/ DESROUSSEAUX G.
C.R.A.S. n° IO, série B, p.233-235, (I973)

/136/ BACHMAN L., D.L. SAWYER, B.M. SIEGEL
J. Appl. Phys., 36, 304-308 (1965)

/137/ ROUARD P.
Annales de Physique, 7, p.291-384, (1937)

/138/ RASIGNY G.
Thèse, Rev. Opt., 41, 383, (1962)

/139/ ROUARD P., D. MALÉ, J. TROMPETTE
J. de Phys. et du Rad., 17, 466 (1956)

WEIL L.
Eléments d'échanges thermiques - GAUTHIERS-VILLARS, 173-176 (1965)

/140/ BASS J. (par exemple)
Mathématiques, Tome 1, 307, MASSON & Cie, Paris, Edition (1961)

§§§

PRINCIPAUX OUVRAGES DE TRAVAIL

PHYSIQUE THEORIQUE

LANDAU L. & E.M. LIFSHITZ - Edition MIR MOSCOU -

Tome II Théorie du champ (1966)

Tome III Mécanique quantique (1966)

Tome V Physique statistique (1967)

Tome VIII Electrodynamique des milieux continus (1969)

KAHAN T.

Physique théorique - Tomes I et II - PUF (1960)

STRUCTURE DE LA MATIERE

BLOKHINTSEV D.I.

Mécanique quantique et ses applications à la structure de la matière. Traduction de Henri LEFORT - MASSON & Cie , Paris (1967)

MOTT M.A. & JONES H.

The theory of the properties of metals and alloys. Dover publications, Inc. New York (1958)

SEITZ F.

Théorie moderne des solides - MASSON, Paris (1949)

CHOPRA K.L.

Thin film phenomena - Mc GRAW-HILL, Book Company, N.Y. (1969)

ELECTRICITE

DURAND E.

Electrostatique - MASSON & Cie - Tome I (1964) TomesII et III (1966)

HIPPEL J. (Von)

Les Diélectriques et leurs applications - DUNOD, Paris (1961)

ELECTROMAGNETISME

STRATTON J.A.

Electromagnetic theory - Mc GRAW-HILL (1941)

OPTIQUE

BORN M.

Principles of optics - PERGAMON PRESS, N.Y. (1959)

MEESSEN A.

Théorie des propriétés optiques des solides - Cours polycopie de la Faculté des Sciences de Marseille - Centre d'Etudes des Couches Minces - Marseille (1967) -

HADNI A.

L'Infrarouge lointain PUF Paris (1969)

COMPTON A.H. & S.R. ALLISON

X-Rays. Theory and experiment. D. Van NOSTRAND Company, N.Y. (1963)

THERMIQUE

WEIL L.

Elements des échanges thermiques - GAUTHIER-VILLARS, Paris (1965)

RIBAUD G. & E. BRUN

Transmission de la chaleur. Le rayonnement thermique, SENNAC, Paris (1948)

Mac ADAMS

Heat transmission - Mc GRAW-HILL, N.Y. (1956) Traduction BEAUFILS A. DUNOD (1961)

§§§